

Zum Mechanismus der HCl-Eliminierung an
2,3-Dichlorbutan durch Katalysatoren

Harald Hantsche

1964





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548301_0074

ZUM MECHANISMUS DER HCl-ELIMINIERUNG AN
2,3-DICHLORBUTAN DURCH KATALYSATOREN

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Harald Hantsche
aus Berlin

- 1964 -

1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. H. Noller

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 29.7.1964

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität in München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. G.-M. Schwab,
bin ich für seine wohlwollende Unterstützung der Arbeit,
sowie für die Bereitstellung der Institutseinrichtung
zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Noller, der das Thema
gestellt hat, möchte ich ganz besonders für seine
unermüdliche Hilfsbereitschaft bei allen auftretenden
Schwierigkeiten, sowie für viele wertvolle Diskussionen
und Hinweise herzlich danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für
die Gewährung eines Stipendiums, das wesentlich zum
Gelingen der Arbeit beitrug.

Inhaltsübersicht

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	
1. Allgemeines	7
2. Eliminierungen in der Gasphase	9
3. Eliminierungen in flüssiger Phase	10
4. Kontakteliminierungen	11
5. Fragestellung	12
II. Experimenteller Aufbau der Apparatur	
1. Gaschromatographische Arbeitsmethode und Puls- technik	13
2. Prinzipielle Anordnung (Blockschaltbild)	16
3. Das Trägergas	16
4. Regelung und Messung der Strömungsgeschwindigkeit	16
5. Probengeber und Einspritzblock	21
6. Der Reaktor	24
7. Der Gaschromatograph	25
a) Säule und Säulenkammer	25
b) Bemerkungen zum Auflösungsvermögen	30
c) Detektor und Schreiber	31
8. Die Umwegleitung	33
9. Auswertung von Chromatogrammen und Fehler- betrachtung	34
10. Die Vorbehandlung der Katalysatoren	37
11. Die Trennung von meso- und DL-2,3-Dichlor- butan	37
12. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte	38

	Seite
III. Messungen	
1. Messungen an Calciumchlorid	39
2. Messungen an Calciumoxid	44
3. Messungen an Aluminiumoxid basisch	44
4. Messungen an Aluminiumoxid sauer	46
5. Gemeinsame Ergebnisse	48
6. Reaktionen des 2-Chlor-2-butens	48
7. Die Isomerisierung von 2,3-Dichlorbutan	50
8. Die Primärprodukte - Variation der Strömungs- geschwindigkeit	50
9. Die Homogenreaktion	52
IV. Zur Deutung der Ergebnisse	
1. Das 2,3-Dichlorbutan und seine optischen Iso- mere	56
2. Die möglichen Reaktionsprodukte	57
3. Die Konformationen des 2,3-Dichlorbutans	58
4. Berechnung des cis/trans-2-Chlor-2-buten-Ver- hältnisses	64
5. Berücksichtigung weiterer Faktoren	66
6. Deutung der Ergebnisse an CaCl_2 und CaO	68
7. Deutung der Ergebnisse an Aluminiumoxid	72
V. Zusammenfassung	73
Literaturverzeichnis	75

I. Einleitung und Problemstellung

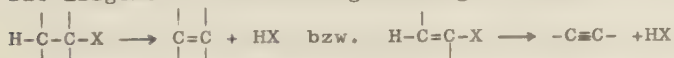
1. Allgemeines

In der Chemie unterscheidet man drei Typen von Agentien: Elektrophile, das sind solche Moleküle oder Ionen, die freie Elektronenpaare an sich anlagern können, Nucleophile, die umgekehrt freie Elektronenpaare besitzen, die sie mit elektronenarmen Stellen anderer Moleküle teilen können, und drittens Radikale, das sind meist reaktionsfähige Zwischenprodukte mit einem ungepaarten Elektron, das durch homolytische Spaltung einer kovalenten Bindung entsteht. Diese Grundtypen von Reagentien sind teilweise an allen Reaktionen organischer Verbindungen beteiligt, wobei man folgende Einteilung in vier Fundamentalreaktionen vornehmen kann:

1. Substitutionsreaktionen, 2. Additionsreaktionen,
3. Eliminierungsreaktionen und 4. Umlagerungen.

Unser Interesse galt vorwiegend den Eliminierungen. Die Eliminierungen sind die Umkehrungen der Additionsreaktionen. Man versteht unter ihnen Prozesse, bei denen Atome oder Atomgruppen von Molekülen abgespalten werden, ohne daß Substitution durch andere Atome oder Gruppen stattfindet. Eines der entstandenen Endprodukte enthält dann eine Doppel- oder Dreifachbindung. Bei den meisten Reaktionen dieser Art ist eine der abgespaltenen Gruppen ein Proton und die andere eine nucleophile Gruppe (X).

Die allgemeinen Reaktionsgleichungen lauten:



Die freien Valenzen seien mit Wasserstoff oder einem

Alkylrest besetzt. Als Gruppe X kommen in Betracht: Hal^- , OH^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, u.a. Allgemein bekannte Beispiele sind in flüssiger Phase die Halogenwasserstoffabspaltung aus Alkylhalogeniden durch Basen und die säurekatalysierte Dehydratisierung von Alkoholen.

Das Kohlenstoffatom, das die Gruppe X verliert, wird als das α -C-Atom bezeichnet, das ihm benachbarte als β -C-Atom. Wird von diesem der Wasserstoff eliminiert, so wird die Gesamtreaktion als β - oder 1,2-Eliminierung bezeichnet.

Die Eliminierung ist in der Regel ein endothermer Prozeß. Für die Trennung der C-H- und C-X-Bindung muß mehr Energie aufgewandt werden, als durch die Bildung der Doppel- oder Dreifachbindung und der H-Cl-Bindung gewonnen wird. Für den speziellen Fall, daß $\text{X}=\text{Cl}$ ist, beträgt der Aufwand z.B. beim Äthylchlorid insgesamt 177 kcal/Mol, der Gewinn dagegen nur 167 kcal/Mol, so daß insgesamt ein Betrag von 10 kcal/Mol als Reaktionsenthalpie aufzuwenden ist (Lit.1). Bei Zimmertemperatur liegt das Gleichgewicht der Reaktion in den meisten Fällen auf der linken Seite der oben genannten Gleichung. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht immer mehr nach rechts, so daß die Zersetzung bei etwa 500°C fast vollständig ist.

Hier gilt das Interesse nun besonders dem Reaktionsmechanismus der Eliminierung, d.h. dem Weg, auf dem sich die Moleküle der Ausgangsprodukte zu denen der Endprodukte umsetzen. Eine vollständige Beschreibung eines

Reaktionsmechanismus sollte die Bewegung jedes Atoms enthalten, ferner Angaben über den Energieinhalt des Systems in allen Übergangszuständen, über stabile und instabile Zwischenstoffe usw. Leider läßt sich eine erschöpfende Information über den Ablauf einer chemischen Reaktion nur selten gewinnen, so daß man sich mit der Klärung von Einzelfragen begnügen muß.

Eine wichtige mechanistische Frage ist: Werden Wasserstoff- und Chloratom aus der cis- oder aus der trans-Stellung abgespalten? Unter allen denkbaren Konformationen* kommen nur diese beiden Stellungen in Betracht, denn eine wichtige Bedingung für den Ablauf der Reaktion ist die Koplanarität von C_α , C_β , H und X (Lit.2). Stehen die beiden abzuspaltenden Atome auf der gleichen Seite (cis-Stellung), so kann die Abspaltung (cis-Eliminierung) nur aus der ekliptischen Konformation heraus erfolgen. Bei der trans-Eliminierung muß dagegen die gestaffelte Stellung der beteiligten Gruppen gefordert werden.

2. Eliminierungen in der Gasphase

Die bisher vorliegenden Ergebnisse über die

* Die σ -Bindung zwischen den beiden C-Atomen ist symmetrisch zur Atomverbindungsline. Deshalb sind je nach der relativen Stellung der Wasserstoffatome des einen Kohlenstoffatoms zu denen des anderen eine Vielzahl von verschiedenen Strukturen möglich. Die Stellung auf Deckung und die Stellung auf Lücke sind zwei Spezialfälle hiervon. Diese und alle dazwischenliegenden Stellungen werden als Konformationen bezeichnet.

homogenen Eliminierungsreaktionen in der Gasphase bestätigen alle das bevorzugte Auftreten der cis-Eliminierung. Die Produktverteilung entspricht der energetischen Reihenfolge der Konformationen und nicht dem thermischen Gleichgewicht der Produkte (Lit.3-9).

3. Eliminierungen in flüssiger Phase

In der flüssigen Phase finden die Eliminierungsreaktionen meist in basischem Medium unter Einwirkung von Alkalialkoholaten statt (Lit.10-13). Insbesondere über die Dehydrohalogenierung liegt zahlreiches Material vor (Lit.14).

Als INGOLD 1927 mit den mechanistischen Studien der Eliminierungen begann (Lit.15), bemerkte er, daß starke Basen die Reaktion beschleunigen und postulierte einen bimolekularen Mechanismus, dem er die Bezeichnung E2 gab (E=Eliminierung, 2=bimolekular). Danach spaltet die Base das Proton des β -Kohlenstoffatoms ab, und das α -Kohlenstoffatom verliert gleichzeitig ein Halogen-Ion. Die Kinetik ist dabei insgesamt II. Ordnung, nämlich je I. Ordnung nach dem Substrat und der Base (Lit.16).

Im Gegensatz dazu entdeckte HUGHES 1935 (Lit.17) einen Mechanismus, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration des Substrats abhängt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die intermediäre Bildung eines Carboniumions, die ebenso wie zu einer Eliminierung auch zu einer Substitution führen kann (Lit.18). Hier handelt es sich um einen unimolekularen Mecha-

nismus, der mit E1 bezeichnet wird und in zwei Schritten erfolgt.

In der älteren Literatur finden sich schon zahlreiche Hinweise dafür, daß die Eliminierungsreaktionen am leichtesten verlaufen, wenn Wasserstoff und X in trans-Stellung zueinander stehen (Lit.19,20). Von HÜCKEL u.a. (Lit.21) wurde dann 1940 die Bevorzugung der trans-Eliminierung bei der basenkatalysierten Bildung von Doppelbindungen nachgewiesen. Nach CRISTOL (Lit.22) verläuft die auftretende trans-Eliminierung nach einem E2-Mechanismus, während die selten vorkommende cis-Eliminierung einen Carbanion-Mechanismus nahelegt (Lit.23).

4. Kontakteliminierungen

Endlich ist die Eliminierungsreaktion auch an der Oberfläche von Festkörpern als Kontaktreaktion möglich. Hierüber ist bisher verhältnismäßig wenig bekannt. Als aktive Katalysatoren kommen praktisch alle nicht flüchtigen Salze und Oxide in Betracht, so z.B. die Alkali- und Erdalkalihalogenide, ihre Oxide, sowie auch Schwermetallsalze und -oxide. Mit solchen Katalysatoren erreicht man die Eliminierung schon weit unterhalb der Temperatur der Pyrolyse; teilweise schon unterhalb von 100°C. Die Kontakteliminierung verläuft häufig zu praktisch 100% als Eliminierung und ist im Gegensatz zu den Verhältnissen in der flüssigen Phase nicht von Substitution begleitet.

Schon 1948 fanden SCHWAB und KARATZAS (Lit.24) bei der HCl-Eliminierung aus Äthylchlorid Zusammenhänge zwischen der katalytischen Aktivität und dem Dipolmoment

der Gruppe Kation-Anion. Das abzuspaltende Cl sollte dabei in Kontakt mit dem Kation des Katalysators stehen und das H mit dem Anion. Auch die Frage nach der Richtigkeit der Annahme einer β -Eliminierung konnte durch die Untersuchung der Dehydratisierung von deuteriertem Methanol und DCl-Anlagerung an Äthylen positiv beantwortet werden (Lit.25,26).

Über den sterischen Verlauf der Eliminierungsreaktionen an Katalysatoren kann noch nichts Endgültiges gesagt werden. Die Ergebnisse der von BURWELL durchgeführten Hydrierungsreaktionen lassen auch für die Umkehrreaktion eine cis-Abspaltung vermuten (Lit.27,28). Ebenso ist bei Chlorstilben die cis-Eliminierung etwas gegenüber der trans-Eliminierung bevorzugt (Lit.29). Andererseits fanden PINES und PILLAI (Lit.30), daß die Dehydratisierung von Menthol und Neomenthol an Al_2O_3 eine trans-Eliminierung ist. Auch die Befunde über die Dehydrohalogenierung von Menthylchlorid an $CaCl_2$ (Lit.31) deuten eher auf einen trans- als auf einen cis-Mechanismus hin. Das ist insofern erstaunlich, als gemeinhin angenommen wird, daß der Katalysator beide zu eliminierenden Atome gleichzeitig berühren muß, was bei trans-Stellung wohl nur an bevorzugten Stellen der Katalysatoroberfläche möglich wäre.

5. Fragestellung

Schon in früheren Arbeiten wurde die Wechselwirkung zwischen Substrat und Katalysator bei der Dehydrohalogenierung aus Chlorkohlenwasserstoffen untersucht (Lit.32-35).

Zur weiteren Aufklärung der Reaktionen sollte daher der sterische Verlauf verfolgt werden. Dazu verwendet man Substanzen, bei denen entweder nur einer der beiden Eliminierungswege möglich ist (z.B. cis- und trans-Chlorstilben) oder solche, bei denen sich die entstehenden Reaktionsprodukte je nach dem Eliminierungsweg voneinander unterscheiden. Zu der zuletzt genannten Gruppe gehört das 2,3-Dichlorbutan. Es existiert in einer meso- und einer DL-Form. Die SATZEFF-Eliminierung führt beim meso-2,3-Dichlorbutan bei cis-Eliminierung zum trans-2-Chlor-2-buten und bei trans-Eliminierung zum cis-2-Chlor-2-buten. Umgekehrt erhält man aus DL-2,3-Dichlorbutan bei cis-Eliminierung das cis-Produkt und bei trans-Eliminierung das trans-Produkt (s. Abb. 10a, 11a, S. 59). Aus der Reaktionsproduktverteilung können also Rückschlüsse auf den Eliminierungsmechanismus gezogen werden.

II. Experimenteller Aufbau der Apparatur

1. Gaschromatographische Arbeitsmethode und Pulstechnik

Seit den bahnbrechenden Versuchen von JAMES und MARTIN (Lit. 36) hat sich die Gaschromatographie im vergangenen Jahrzehnt zu einer der leistungsfähigsten Analysenmethoden entwickelt. Bei der heutzutage wohl am meisten verbreiteten Eluierungstechnik wird zu Beginn des Trennprozesses eine geringe Menge des Analysengemisches in den Trennsäuleneingang gegeben; ein kontinuierlich strömendes Trägergas besorgt den Stofftransport durch die Trennsäule. Durch die unterschiedlichen Wanderungsgeschwin-

digkeiten der einzelnen Substanzen wird die Trennung erreicht. Von einem nachgeschalteten Detektor wird ein der jeweiligen Substanzkonzentration proportionales elektrisches Signal erzeugt, das seinerseits auf einen Schreiber gegeben wird.

Auf katalytische Probleme wurde die gaschromatographische Analysenmethode erstmals von EMMETT angewandt (Lit.37-39). Er benutzte dabei die "microcatalytic chromatographic technique", die kurz "Pulstechnik" genannt sei. Es handelt sich hier um einen katalytischen Reaktor unmittelbar vor der gaschromatographischen Trennsäule, in den mit einer Mikroliterspritze kleinste Mengen Substrat eingespritzt werden.* Die Pulstechnik schien aus mehreren Gründen vorteilhaft:

1. Da der Katalysator durch die geringen eingespritzten Mengen an Substrat nur wenig belastet wird, kann er in einem Anfangsstadium untersucht werden, das dem kontinuierlichen Verfahren praktisch nicht zugänglich ist. Nach wenigen Einspritzungen stellen sich dann reproduzierbare Verhältnisse ein; der Katalysator ist eingefahren. In diesem Bereich, in dem bei Verwendung der Pulstechnik der Katalysator bereits als eingefahren betrachtet werden

* Im Gegensatz zu dieser Methode wird im kontinuierlichen Verfahren ständig Substrat verdampft und über den Reaktor geleitet. Ein Probengeberventil entnimmt dann dem Gasgemisch bestehend aus Trägergas, Ausgangsstoff und Reaktionsprodukten ein bestimmtes fest vorgegebenes Volumen und schleust es in die Kolonne ein.

kann, unterliegt er beim kontinuierlichen Verfahren noch starken Änderungen. Dort wird der eingefahrene Zustand erst später erreicht. Nach längerer Zeit läßt dann die Aktivität des Katalysators stark nach, so daß er praktisch unbrauchbar wird. Bei der Pulstechnik wurde dieser Zustand nicht erreicht. Der ständige Strom von Trägergas bewirkt schon nach kurzer Zeit vollständige Desorption von Substrat und Reaktionsprodukten, sodaß der Katalysator für die nächste Injektion wieder in gleichem Zustand erscheint.

Folgende kurze Rechnung möge zeigen, wie vollständig die Desorption bereits nach wenigen Minuten ist: Die zeitliche isotherme Desorption verlaufe nach einer Gauß-Verteilung, also nach der Funktion: e^{-t^2/τ^2} . Wird $\tau=1$ (1/min) gesetzt, so ist die Peakhöhe nach 2 Minuten auf 2% der Maximalhöhe abgesunken, was den tatsächlichen Verhältnissen nahe kommt. Beträgt nun die eingespritzte Menge $1 \mu\text{l} = 10^{-5}$ Mol, so ist schon nach 8 Minuten das letzte Molekül desorbiert ($e^{-64} \approx 10^{-27}$). Praktisch vergehen, bedingt durch die maximalen Retentionszeiten, mindestens 30 Minuten zwischen zwei Injektionen.

2. Große Mengen an Ausgangssubstanz bedingen großen Umsatz und damit viel entstehendes HCl, was Schwierigkeiten für alle Metallteile, insbesondere für das Probeneinlaßventil bedeutet. Die Pulstechnik benötigt kein Ventil.

3. Nicht zuletzt können durch die Pulstechnik erhebliche Mengen von Ausgangssubstanz erspart werden, was einerseits bei teuren Reaktanten wirtschaftlich von Bedeutung ist, andererseits bei Synthesen von z.B. deuterierten

Verbindungen, wo oft nur wenige Gramm zur Verfügung stehen, eine eingehende Untersuchung überhaupt erst ermöglicht.

Demgegenüber muß bemerkt werden, daß mit der Puls-technik im Gegensatz zum kontinuierlichen Verfahren Messungen der Kinetik nicht ohne weiteres möglich sind.

2. Prinzipielle Anordnung (Blockschaltbild)

Nach allem bisher Gesagten ergibt sich nun folgende Anordnung der Apparatur (Abb.1, S.17): Auf die Bombe mit Trägergas folgen unmittelbar Einspritzblock, Reaktor und Gaschromatograph. Einzelheiten zeigt Abb.2, S.17, die nun näher besprochen werden sollen.

3. Das Trägergas

Als Trägergas konnte normaler, nicht nachgereinigter Stickstoff verwendet werden. Dieser Vorteil ist eine Folge der günstigen Eigenschaften des benutzten Detektors, der auf Verunreinigungen im Trägergas nicht anspricht, sofern diese vom Säulenfüllmaterial nicht adsorbiert werden.

4. Regelung und Messung der Strömungsgeschwindigkeit

Im Anschluß an die Trägergasbombe teilt sich der Gasstrom in Vergleichsstrom und Meßgasstrom, von denen jeder ein Absperrventil besitzt. Der Detektor ist recht empfindlich gegen Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases, was sich in Verschiebungen der Nulllinie bemerkbar macht. Nulllinienschwankungen sind nicht nur störend für die manuelle Auswertung der Chromatogramme, sondern machen auch den für später geplanten Einsatz elektronischer Integratoren unmöglich.



Abb.1 Grundsätzliche Anordnung

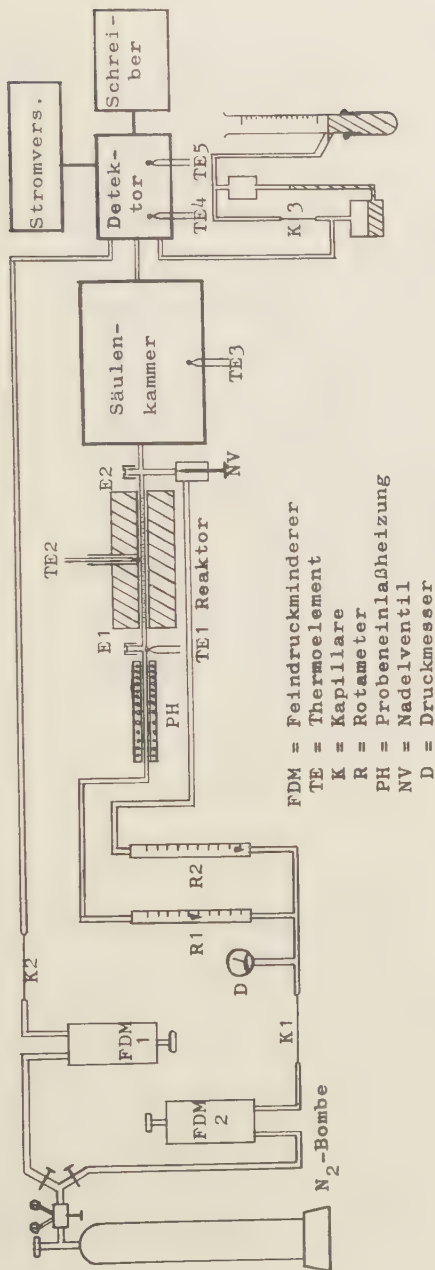


Abb.2 Einzelheiten der Anordnung

Deshalb wurde für jeden Gasstromzweig ein Feindruckminderer vom Typ 24/2-1 (Lit.40) verwendet. Diese sind hilfskraftgesteuerte Reduzierventile zur Druckreduzierung von inerten Gasen, die trotz größerer Schwankungen des Eingangsdrucks sowie der Entnahme eine sehr gute Konstanz des Minderdrucks gewährleisten.

Die Feindruckminderer haben nun leider zwei Nachteile: 1. Die Druckregelung erfolgt bis zu einem bestimmten Gasdurchsatz vordruckabhängig unter Eigenverbrauch von Trägergas. Bei Verwendung von technischem Stickstoff mag dies unerheblich erscheinen, bei Benutzung von nachgereinigtem Helium kann diese Unwirtschaftlichkeit jedoch nicht mehr in Kauf genommen werden. So werden z.B. bei einem Vordruck von 2 atü und einer Entnahme von 40 ml/min N_2 500 ml/min in die Atmosphäre abgeblasen!

2. Ein zweiter Nachteil, der dem Gerät selbst nicht angelastet werden kann, ist der, daß der Ausgangsdruck, nicht aber der Ausgangsmengenstrom konstant gehalten wird.

Ein konstanter Druck führt jedoch nur dann zu einem konstanten Durchfluß, wenn der Strömungswiderstand konstant bleibt. Strömungswiderstände sind die Trennsäule und der Katalysator. Beide hängen in starkem Maße von der Temperatur ab. Die Änderung des Strömungswiderstandes der Säule bei konstanter Temperatur durch die Änderung der Zusammensetzung des Trägergases durch das Probengemisch ist bei den geringen Probenmengen, wie sie von uns benutzt wurden, zu vernachlässigen. Auch die Temperatur-

abhängigkeit braucht bei der Säule nicht berücksichtigt zu werden, da die Temperatur während jeder Messung konstant gehalten wurde.

Nicht zu vernachlässigen war jedoch der Einfluß der Temperatur auf den Katalysatorwiderstand. Die Katalysatortemperatur war ja gerade die zu untersuchende Variable. Eine Erhöhung der Temperatur am Katalysator um 100°C ließ z.B. bei CaCl_2 die Strömungsmengengeschwindigkeit um mehr als 30% absinken. Verantwortlich dafür ist u.a. die Zunahme der Viskosität des Trägergases.

Um diesen unerwünschten Einfluß zu vermindern, wurde einmal die benutzte Katalysatormenge stark reduziert, zum anderen wurde zwischen Katalysator und Feindruckminderer eine Kapillare (K1) eingeschaltet. Der an ihr auftretende Druckabfall reduziert den Einfluß der Strömungswiderstandsschwankungen. Hinter dieser Kapillare folgt ein Manometer, das den wahren Katalysatoreingangsdruck abzulesen gestattet. Die Kapillare K2 (Abb.2, S.17) im Vergleichsstrom hat dagegen nur die Aufgabe, ein Druckgefälle von mindestens $0,4 \text{ at}$ zu erzeugen, das der Feindruckminderer zu einwandfreiem Arbeiten als Mindestminderdruck benötigt.

Eine Verbesserung der bereits erreichten Mengenstromkonstanz von etwa $\pm 0,5\%$ während einer Messung und nur kleinen Katalysatortemperaturänderungen wird von einem Durchflußregler der gleichen Firma (Lit.40) erwartet, der seit langem bestellt ist. Dieser soll den Mengenstrom bei schwankendem Strömungswiderstand konstant halten

und keinen Eigenverbrauch haben. Allerdings ist er nicht unabhängig von Eingangsdruckschwankungen. Die Verbesserung erscheint deshalb wünschenswert, weil damit eine weite Temperaturänderung des Katalysators ermöglicht würde, ohne daß jedesmal nach jeder Messung bei Temperaturvariation die Strömungsgeschwindigkeit neu eingestellt werden müßte.

Die Messung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgt auf dreierlei Weise: Vor dem Reaktor befindet sich im Meßstrom ein Rotameter, das nur für den Fall des Betriebes der Umwegleitung (s.S.33) zur Messung benutzt wird, da seine Anzeige druckabhängig ist und immer erst umgerechnet werden muß. Das Rotameter dient sonst nur zur Kontrolle der Gasdichtheit der Apparatur.

Auf den Detektorausgang folgen ein Staudruckströmungsmesser (s.Abb.2, S.17) und ein Seifenfilmströmungsmesser. Beide messen die Summe aus Meßstrom und Vergleichsstrom, so daß jeweils einer der beiden Gasströme abgestellt werden muß, wenn der andere gemessen werden soll. Der Staudruckströmungsmesser dient zur ständigen Überwachung des Summengasstroms, während mit dem Seifenfilmströmungsmesser diskontinuierlich die genauen Messungen der Strömungsgeschwindigkeiten durchgeführt werden. Hierbei mißt man die Zeit, die eine erzeugte Seifenlamelle zum Aufsteigen zwischen zwei Markierungen benötigt. Beide Mengestrommesser können nur an den Detektorausgang geschaltet werden, weil der Trägergasstrom sonst mit dem Dampf der entsprechenden Flüssigkeiten verunreinigt wird.

5. Probengeber und Einspritzblock

Die Probenaufgabeeinrichtung muß drei Bedingungen genügen: Die Probe muß so rasch wie möglich als Dampf vorliegen, sie darf die Verhältnisse in der Trennsäule nicht merkbar verändern, und die Probenmenge soll so genau wie möglich reproduzierbar sein.

Die Bedingung 1 erreicht man durch Heizen des Einspritzblocks auf eine Temperatur, die möglichst ein gutes Stück oberhalb der Siedetemperatur der einzuspritzenden Substanz liegt.

Die Trennsäule behält nur dann ihre volle Trennleistung, wenn die aufgegebene Substanzmenge unterhalb der maximalen Belastbarkeit liegt. Außerdem soll das Totvolumen zwischen Einspritzstelle und Säulenanfang zur Vermeidung unnötiger Diffusionsverbreiterung möglichst gering gehalten werden.

Die Eingabe von Gasen erfolgte mit einer handelsüblichen 1 ml-Record-Spritze. An die Reproduzierbarkeit wurden keine hohen Anforderungen gestellt, weil die benutzten Gase nur zur Identifizierung gebraucht wurden.

Für Flüssigkeiten wurden HAMILTON-Spritzen verwendet. Mit einer solchen Spritze vom Typ 701 NCH mit einem maximalen Fassungsvermögen von 10 μ l und einer Einspritzmenge von 1 μ l konnte eine Einspritzgenauigkeit von $\pm 1,5\%$ erreicht werden. Diese Spritze ist mit einer doppelten Kolbenführung und einem Anschlag ausgerüstet, der es gestattet, den die gewünschte Menge übersteigenden Teil auszuspritzen, indem man den Kolben bis zu diesem Anschlag

bewegt. Man muß lediglich folgende Punkte beachten:

1. Der Kolben soll vor der endgültigen Füllung mehrere Male betätigt werden, damit keine Restluft in der Spritze verbleibt.
2. Es soll etwa 1 µl Substanz mehr als gewünscht eingesaugt werden.
3. Die Spritze wird nun umgedreht und der Kolben weiter bewegt bis angesaugte Luft sichtbar wird. Gleichzeitig beobachtet man das Aufsteigen kleinster Gasbläschen bis zur Phasengrenze. Der Kolben wird nun 4. bis zum Anschlag bewegt, wobei die überschüssige Flüssigkeitsmenge aus der Nadel austritt. Um sie zu beseitigen, durchsticht man 5. ein Löschblatt und 6. den Einspritzgummi, wobei sofort nach dem Einstechen einzuspritzen ist.

Als Einspritzblock selbst verwendeten wir eine handelsübliche ERMETO-Normverschraubung vom Typ EO T 6-LL, die sich bestens bewährt hat. Die ERMETO-Verschraubungen dienen zur hochdruckfesten Verbindung von Stahlrohren. Dazu wird ein konischer Schneidring d (Abb.3, S.23) über das Rohr R geschoben und mit einer Überwurfmutter m derart in das Gegenstück gepreßt, daß sich der Schneidring in das Rohr einfrißt und damit eine dichte Verbindung herstellt. Diese Verbindungen sind absolut fest und lassen sich beliebig oft wieder lösen. So weit wie möglich wurden alle Übergangsstellen mit diesen Normverschraubungen verbunden; der Einspritzblock besteht aus einem T-Stück, in dessen einen Schenkel statt des Schneidringes ein Silikongummischeibchen G vom Durchmesser 10 mm und der Stärke 2 mm eingesetzt wurde. Der

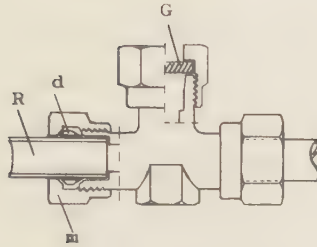


Abb.3 Der Einspritzblock

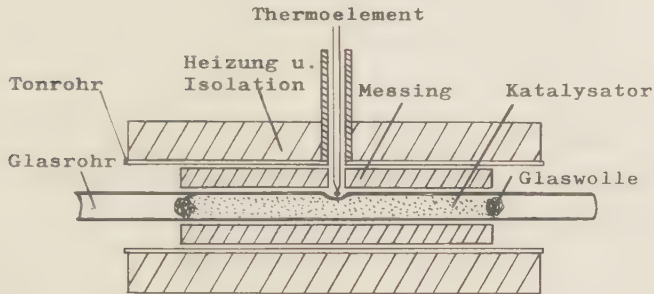


Abb.4 Der Reaktionsofen

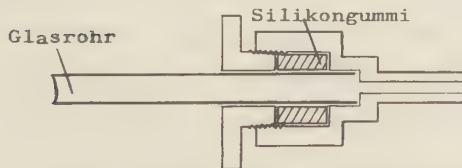


Abb.5 Metall-Glas-Übergangsstück

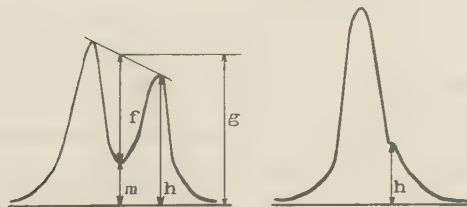


Abb.6a, 6b

Silikongummi verträgt 20-30 Injektionen, bevor er gewechselt werden muß.

Der Einspritzblock wird mit einem asbestisolierten Heizdraht geheizt und die Temperatur mit einem CrNi-Konstantan Thermoelement gemessen. Eine weitere Einspritzstelle befindet sich hinter dem Reaktor, damit einerseits Einspritzungen ohne Katalysator vorgenommen werden können, andererseits die ungefähre Verweilzeit am Katalysator aus der Differenz der Retentionszeiten bestimmt werden kann.

6. Der Reaktor

Als katalytischer Reaktor diente ein Glasrohr von 8 mm Außendurchmesser, dessen Querschnitt völlig mit Katalysator ausgefüllt war. Beide Enden wurden mit Pfropfen aus Glaswolle verschlossen. Das Glasrohr wurde zur Erzielung einer einheitlichen Temperatur über seiner mit Katalysator gefüllten Länge von einer zylindrischen Messinghülse umschlossen, über der wieder ein mit Heizdraht bewickeltes Tonrohr angebracht war (Abb.4, S.23).

Die Reaktortemperatur wurde mit Hilfe eines Regeltransformators verändert. Ohne zusätzliche Regelaßnahmen konnte damit bereits die einmal eingestellte Temperatur auf $\pm 1^{\circ}\text{C}$ eingehalten werden. Die Temperatur wurde auch hier mit einem CrNi-Konstantan Thermoelement gemessen, das quer durch den Ofen bis zu einer Vertiefung in der Mitte des Glasrohres eingeführt werden konnte.

Die Thermospannungen wurden alle mit einem 25 mV Zeigergalvanometer mit Spiegelskala der Klasse 0,5 ge-

messen. Die erforderliche Korrektur wegen des niedrigen Innenwiderstands des Gerätes wurde berücksichtigt. Die Ablesegenauigkeit betrug $\pm 0,02$ mV, was $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ entspricht.

Schwierigkeiten bereiteten zunächst die Metall-Glas-Übergänge. Glas als Material für das Reaktionsrohr wurde deshalb gewählt, weil dadurch eine Kontrolle der Packungsdichte und des Zustandes des Katalysators ermöglicht wurde und außerdem die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Glas an beiden Enden einen steilen Temperaturgradienten erwarten ließ. Die Schwierigkeiten ließen sich durch die Konstruktion einer Schraubquetschdichtung nach Abb.5, S.23 umgehen. Ein Stück eines Silikongummischlauches 8x2 mm wird dabei gasdicht zwischen die Metallinnenwand und die Glasaußenwand gepreßt. Diese Verbindung hat außerdem noch den Vorteil, nicht absolut starr zu sein, so daß begrenzte mechanische Beanspruchungen nicht gleich zum Glasbruch führen. Temperaturen bis zu 180°C beeinträchtigen die Dichtung noch nicht.

7. Der Gaschromatograph

a) Säule und Säulenkammer

Die Leistungsfähigkeit einer Trennsäule hängt im wesentlichen von folgenden Faktoren ab: Säulenlänge und Säulendurchmesser, Strömungsgeschwindigkeit und Art des Trägergases, Art und Korngröße des Trägermaterials, Art und Menge der Trennflüssigkeit, Packungsdichte der Säule und Temperatur, sowie Art und Menge des eingeführten Substrats. Ohne die einzelnen Punkte genauestens abhandeln zu wollen (Einzelheiten s.z.B. Lit.41), seien kurz die

Bedingungen erwähnt, die sich für die hier vorliegenden Probleme als günstig herausgestellt haben.

Als Säulenmaterial wurden V2A-Stahlrohre von 6 mm Außen- und 5 mm Innendurchmesser und 3 m Länge verwendet. Die Strömungsgeschwindigkeit war durch die Art des Detektors auf etwa 40 ml/min festgelegt. Dabei ergaben sich Verweilzeiten am Katalysator von größenordnungsmäßig einer Sekunde.

Als Trennmaterialien, die sowohl das Substrat als auch die Reaktionsprodukte ausreichend und innerhalb noch tragbarer Zeiten trennten, haben sich unter zahlreichen erprobten Substanzen folgende beiden als geeignet erwiesen:

1. 20% β,β -Oxydipropionitril auf C-22 Firebrick 40/60 mesh der Firma BECKMAN/München bei einer Temperatur von 100°C und
2. 20% Carbowax 20 M auf Chromosorb W 40/80 mesh der Firma F.&M. Scientific Corp. New Castle, Delaware, USA. ($T=90^{\circ}\text{C}$).

Mit diesen Materialien konnte für die meso- und DL-Form des Substrats eine Auflösung* von besser als 95% innerhalb einer Retentionszeit von 25 min erreicht werden. Die Belastbarkeit der Säulen, unter der man die Menge einer Analysensubstanz versteht, die zu einer Minderung der Trennleistung um 10% führt, wurde experimentell zu 15 μl bestimmt.

Die Säulenkammer besteht aus doppelwandigem Eisenblech der Innenabmessungen B=25 cm, H=10cm, T=35cm. Der Zwischenraum ist zur thermischen Isolierung mit Steinwolle gefüllt. Die Kammer wird mit einem in Bezug auf die Wände symmetrisch angeordneten Luftumwälzthermostaten

* Näheres siehe S.30

auf konstanter Temperatur gehalten. Dazu befindet sich in der Mitte der Kammer ein zylindrischer Schacht von 12 cm $\varnothing$, in dem ein Propeller rotiert. Der Antrieb erfolgt durch einen darunter sitzenden Motor, dessen Achse derart verlängert wurde, daß er selbst außerhalb der Kammer läuft und nicht mit aufgeheizt wird. Der zylindrische Schacht reicht weder ganz bis zum Boden noch bis zum Deckel, damit Platz für die Luftzirkulation bleibt. Er wird von 8 Glimmerisoliationsstützen gehalten, auf die direkt drei Windungen einer 1000 W Heizspirale aufgebracht wurden. Um diese herum wird nun die zur Spirale von 16 cm $\varnothing$ gewickelte Trennsäule gelegt, deren Innendurchmesser im Verhältnis zum Spiralendurchmesser genügend klein ist, so daß Wegdifferenzen vernachlässigt werden können. Im Zwischenraum zwischen Heizwicklung und Säule befindet sich die Quecksilberkugel eines Kontaktthermometers für maximal 350°C und in unmittelbarer Nähe der Säule ein Thermoelement.

Zur Temperaturregelung wurde ein Grundlast-Spitzenlast-Thermostat mit thermischer Rückführung verwendet. Diese Schaltung wurde gewählt, weil ein richtig bemessener Thermostat mit unstetiger Temperaturregelung und thermischer Rückführung annähernd die gleichen Eigenschaften besitzt wie ein kontinuierlicher Regler, demgegenüber aber nur geringen schaltungstechnischen Aufwand erfordert.

Die Schaltung zeigt Abb.7, S.29. In der gezeichneten Stellung wird mit Spitzenlast geheizt. Das Kontaktthermometer Kt ist offen, es kann kein Strom fließen, und das

Relais Rel befindet sich in Ruhestellung. Zwischen beiden Kontakten des Kontaktthermometers herrscht aber die volle Spannung, so daß die Glimmlampe G1 aufleuchtet. Über den Regeltrafo 2 wird die Heizspirale mit Strom versorgt.

Die thermische Rückführung besteht darin, daß die Regelstrecke sehr kurz gehalten wird. Die Quecksilberkugel des Kontaktthermometers steht fast in unmittelbarer Berührung mit der Heizspirale. Die thermische Trägheit ist dadurch geringer als für die weiter entfernte Säule. Mithin schaltet das Kontaktthermometer schon vor Erreichen der Solltemperatur. Die Temperatur läuft gerade noch um so viel nach, daß der Sollwert erreicht wird.

Mit der Kontaktgabe des Kontaktthermometers wird die Glimmlampe kurzgeschlossen und erlischt, gleichzeitig zieht das Relais Strom, und der Umschaltkontakt wird betätigt. Dadurch wird der Vorwiderstand R_v zusätzlich in den Heizstromkreis eingeschaltet, so daß ein Teil der Heizleistung in ihm verbraucht wird. Er wurde so eingestellt, daß die Grundlast etwa 90% der Spitzenlast betrug.

Dieser geringe Leistungsunterschied zwischen Grund- und Spitzenlast garantiert eine ausgezeichnete Temperaturstabilität, bedarf aber andererseits einer sehr genauen Einstellung des Regeltrafos. Die Regelung ist dann am besten, wenn der Sollwert der Mittelwert der Temperaturen ist, die mit der Grundlast, bzw. Spitzenlast allein erreicht werden. Dann sind auch Aufheiz- und Abkühlungskurven symmetrisch. Als maximale Temperaturschwankungen wurden $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ gemessen.

Das Relais ist ein gewöhnliches Starkstromrelais, dessen Querstrom durch den Vorwiderstand etwas herabgesetzt wurde, damit die Kontakte des Kontaktthermometers mit nicht mehr als den zulässigen 20 mA belastet werden. Die Verwendung eines teuren Spezialrelais erwies sich damit als entbehrlich. S1 und S2 sind Netzschalter, M ist der Motor zum Antrieb des Luftumwälzpropellers.

b) Bemerkungen zum Auflösungsvermögen

Das Auflösungsvermögen a von Trennsäulen wird in der deutschen Literatur wie folgt definiert:

$$a = \frac{f}{g}$$

Hierbei ist f der Abstand zwischen Minimum und mittlerer Peakhöhe der zu trennenden Peaks und g die mittlere Peakhöhe (s. Abb. 6a, S. 23). Diese Definition erweist sich als ungeeignet für Peaks sehr unterschiedlicher Höhe und geringer Trennung, weil sich hiernach rechnerisch wesentlich größere Auflösungen ergeben als den tatsächlichen Verhältnissen angemessen wäre. So würde z.B. in Abb. 6b, S. 23 die Auflösung 52% betragen, während sie offensichtlich 0% beträgt.

Aus diesem Grunde wird eine andere Definition vorgeschlagen:

$$a' = 1 - \frac{m}{h}$$

Dabei soll m die Höhe des Minimums und h die Peakhöhe des niedrigeren Peaks bedeuten. Für die Verhältnisse wie in Abb. 6b, wie sie tatsächlich häufig vorkommen, ergeben sich nun 0% Auflösungsvermögen, denn $h = m$. Für gleichhohe Peaks sind beide Definitionen identisch.

c) Detektor und Schreiber

Der Detektor hat die Aufgabe, die jeweils herrschende Konzentration des von der Säule zeitlich aufgelösten Substanzgemisches im Trägergas in eine elektrische Größe umzuwandeln. Dazu soll er eine möglichst geringe Zeitspanne benötigen, auch geringste Konzentrationen noch erfassen können, eine lineare Anzeige haben und ein möglichst kleines Meßvolumen aufweisen, damit sich die getrennten Stoffe nicht wieder vermischen können.

Zum letzten Punkt ist zu bemerken, daß auch ein sehr geringes Detektor-Eigenvolumen nichts nützt, wenn die Zuleitung zwischen Säulenausgang und Detektoreingang erhebliches Totvolumen aufweist. Aus diesem Grunde haben wir eine Metallkapillare als Verbindungsstück verwendet.

Als Detektor selbst erwies sich die GOW-MAC Gasdichtewaage (Lit.42) als für unsere Zwecke ideales Gerät. In die Anzeige des Detektors geht nämlich nur eine einzige physikalische Größe des Trägergases bzw. des Analysengemisches ein, und das ist die Dichte, bzw. das Molekulargewicht. Diese ist im Gegensatz zur Wärmeleitfähigkeit eine additive Größe, so daß man bei bekanntem Molekulargewicht der Komponenten aus den Peakflächen des Chromatogramms unmittelbar die Gewichtsprozente errechnen kann. Umgekehrt läßt sich bei bekannter Menge das Molekulargewicht ermitteln.

Aus den gemessenen Peakflächen erhält man bei bekanntem Molekulargewicht der Komponenten die wahren Peakflächen, indem man mit einem Eichfaktor f multipliziert. Dieser berücksichtigt den Unterschied zwischen den Mole-

kulargewichten der Probenkomponenten und des Trägergases.

Es gilt:

$$f = \frac{M_i}{M_i - M_0}$$

Hierin bedeuten:

M_i = Molekulargewicht der i-ten Komponente

M_0 = Molekulargewicht des Trägergases.

Dividiert man eine korrigierte Peakfläche durch die Summe aller korrigierten Peakflächen, so erhält man den prozentualen Gewichtsanteil dieser Komponente.

Der Detektor arbeitet folgendermaßen: Der Vergleichsstrom aus reinem Trägergas teilt sich in zwei Teilströme, die in verschiedener Höhe geführt werden. In beiden liegt je ein geheizter Thermistor T, der durch den Gasstrom abgekühlt wird. Bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit an beiden besitzen beide gleichen Widerstand, und die Wheatstonesche Brücke, in der sie sich befinden (Abb.8, S.29), ist abgeglichen.

Der Probengasstrom von der Kolonne teilt sich ebenfalls so und vereinigt sich mit dem entsprechenden Vergleichsgasstrom hinter den Thermistoren. Die Thermistoren kommen also nie mit dem Analysengemisch in Berührung, so daß sich an ihnen auch keine Verunreinigungen absetzen können.

Stimmt nun die Dichte von Proben- und Vergleichsgas überein, so werden die Strömungsverhältnisse nicht geändert, und man erhält keine Anzeige. Enthält das Probengas jedoch Spuren von Fremdgasen, so werden die Moleküle, die schwerer als das Trägergas sind, auf Grund ihres unterschiedlichen hydrostatischen Druckes in dem tiefer

gelegenen Teilstrom eine stärkere Strömung veranlassen als in dem höher gelegenen. Mithin wird der untere Vergleichsstrom stärker gestaut, wodurch sich der Widerstand des Thermistors erniedrigt und die Brücke aus dem Gleichgewicht gerät. Bei leichteren Molekülen kehrt sich das Vorzeichen des Detektorsignals gegenüber dem ersten Fall um.

Die Stromversorgung für den Detektor wird einem spannungsstabilisierten transistorierten Netzteil G mit 20 V Ausgangsspannung entnommen (Abb.8, S.29). Die Einstellung des vorgeschriebenen Stroms durch die Thermistoren erfolgt mit den Potentiometern P3 und P4 (Grob- und Feineinstellung). Der Brückenabgleich wird mit Potentiometer P2 vorgenommen, und die Empfindlichkeit läßt sich mit P1 verändern.

Das der Gewichtskonzentration proportionale elektrische Signal wird dann auf einen 1 mV Blattschreiber der Firma HONEYWELL vom Typ X18 gegeben und dort registriert.

8. Die Umwegleitung

Zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen bedient man sich gewöhnlich reaktionskinetischer Studien. Bei der hier verwendeten Pulstechnik sind kinetische Untersuchungen nicht ohne weiteres möglich. Grundsätzlich könnte man an folgende drei Methoden zur Bestimmung von Reaktionsordnungen denken:

1. Variation der Einspritzmenge bei Konstanthaltung aller anderen Faktoren. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß keine einheitliche Konzentration angegeben werden kann, weil die Konzentration der Gauß-Verteilung des Einspritzpeaks folgt und die Diffusionsverbreiterung wiederum

von der Konzentration abhängt.

2. Variation der Einspritzdauer bei konstanter Einspritzmenge. Bei genügend langer Einspritzzeit wäre die Konzentration als einheitlich zu betrachten und die Diffusionsverbreiterung zu vernachlässigen. Diese Methode ist bisher technisch kaum durchführbar.

3. Variation der Strömungsgeschwindigkeit bei konstanter Einspritzmenge und Einspritzzeit.

Die Durchführung dieses am aussichtsreichsten erscheinenden Verfahrens gelang mit einer Umwegleitung um den Reaktor (s. Abb. 2, S. 17), deren Durchfluß mit einem Nadelventil gesteuert wird. Durch den Reaktor selbst fließt also nur ein Teil des Gesamtstroms; hinter ihm, noch vor der Säule, vereinigen sich dann beide Teilströme wieder, wobei die Summe konstant gehalten wird. Mit dieser Anordnung entfallen dann alle Schwierigkeiten mit sich ändernden Retentionszeiten, die sich ergeben würden, wenn sich gleichzeitig auch die Strömungsgeschwindigkeit durch die Trennsäule änderte.

9. Auswertung von Chromatogrammen und Fehlerbetrachtung

Sind in einem Chromatogramm alle Banden identifiziert worden, so kann aus der gemessenen Peakfläche die wahre errechnet werden. Wie bestimmt man aber nun den Flächeninhalt von Banden? Eine relativ genaue Methode ist die Benutzung eines Polarplanimeters. Dieses Verfahren hat leider einen entscheidenden Nachteil, nämlich daß es auch bei routinierter Handhabung einen Zeitaufwand erfordert, der bei der Zahl der anfallenden Chromatogramme nicht mehr ohne Hilfskraft tragbar ist. Da auch mechanische

oder elektronische Integratoren nicht zur Verfügung standen, wurden sämtliche Flächen nach der Methode Peakhöhe x Halbwertsbreite berechnet. Der dabei gemachte Fehler bleibt stets dann klein, wenn der Peak genügend groß und symmetrisch ist, also kein "tailing" aufweist.

Eine genaue Angabe des Fehlers ist nicht ohne weiteres möglich; in günstigen Fällen beträgt er nur etwa 1%, in ungünstigen kann er 10% und mehr erreichen. Nun interessieren in erster Linie die Fehler, die auf das Meßergebnis einen Einfluß ausüben. Sind z.B. alle auftretenden Peaks gleichermaßen unsymmetrisch und interessiert nur die prozentuale Produktzusammensetzung, so fällt der Fehler weitgehend heraus, der durch die falsche Bestimmung der Einzelfläche entsteht, selbst wenn dieser groß ist. Nicht heraus fällt jedoch der Fehler, der auftritt, weil die Peakhöhe und Halbwertsbreite nicht genügend genau bestimmbar sind. Dieser Fehler ist wiederum von der Größe der zu bestimmenden Fläche selbst abhängig, was folgendes Beispiel zeigen soll:

Es seien die Flächen zweier Peaks zu berechnen, für die folgende Werte gemessen wurden:

$h_1=250,0\text{mm}$; $b_1=15,0\text{mm}$ und $h_2=20,0\text{mm}$; $b_2=3,0\text{mm}$.

Daraus folgt: $F_1=3750\text{mm}^2$; $F_2=60\text{mm}^2$.

Bei einer erneuten Messung werden dann diese Werte gefunden:

$h'_1=250,5\text{mm}$; $b'_1=15,1\text{mm}$ und $h'_2=20,5\text{mm}$; $b'_2=3,1\text{mm}$.

Daraus folgt: $F'_1=3785\text{mm}^2$; $F'_2=63,6\text{mm}^2$.

Für den großen Peak beträgt die Abweichung somit noch nicht einmal 1%, während sie für den kleinen Peak schon 6% ausmacht.

Diese Verhältnisse, die vielleicht konstruiert erscheinen, liegen immer dann vor, wenn bei kleinen Umsätzen nicht nur die Produktverteilung, sondern auch der Umsatz selbst gemessen werden soll. Dann müssen nämlich der große Substrat-Peak und die kleinen Peaks der Reaktionsprodukte auf dem gleichen Chromatogramm untergebracht werden. Diese Umstände sind bei den folgenden Messungen zu berücksichtigen; mit steigender Temperatur (und damit mit wachsendem Umsatz) nimmt auch die Genauigkeit der Prozentangaben zu. Abhilfe wäre denkbar durch zwei verschiedene Meßreihen, von denen bei einer nur die Produktverteilung und bei der anderen nur der Umsatz gemessen würde. Dieser Weg erscheint nicht zweckmäßig, denn dann treten zusätzliche Fehler auf, die in der Instabilität der Apparatur, des Katalysators und der schwankenden Einspritzmenge begründet sind. Bei gleichzeitiger Messung beider Größen fällt nämlich auch der Fehler durch nicht konstante Probenmenge heraus. Aussichtsreicher scheint der Weg zu sein, die Empfindlichkeit während der Messung zu verändern. Hierbei müssen allerdings die Empfindlichkeitseinstellung völlig linear sein und die Nullpunktschwankungen schnell genug abklingen.

Alle übrigen Fehler, deren Einfluß auf das Meßergebnis teilweise sehr unübersichtlich ist, seien im folgenden nur aufgezählt, ohne daß versucht wird, die Größe jedes Einzelfehlers genau zu bestimmen. Die Änderung folgender Größen beeinflusst Form oder Fläche der Banden: Katalysatortemperatur, Säulentemperatur, Detektortemperatur, Probengasströmungsgeschwindigkeit, Vergleichsgas-

strömungsgeschwindigkeit, Detektorstrom durch die Thermostoren. Der Gesamtfehler für die Angaben von Gewichtsprozenten von Komponenten beträgt schätzungsweise mindestens 3% und höchstens 8% des jeweils angegebenen Wertes.

10. Die Vorbehandlung der Katalysatoren

Als Calciumchlorid wurde das der Firma RIEDEL DE HAËN AG, Seelze-Hannover mit der Aufschrift: Chemisch rein, entwässert, mittelkörnig, E.B.6 Nr. 120 16 verwendet. Die Vorbehandlung wurde in folgender Weise vorgenommen: Das Calciumchlorid wurde in einem Mörtel gepulvert und anschließend getrocknet. Dann wurden 3-5 g in das Reaktorglasrohr gefüllt, beide Enden mit Glaswolle ausgestopft, und der Katalysator im Trägergasstrom 14 Stunden bei etwa 400°C gesintert.

Das Calciumoxid, ebenfalls von der Firma RIEDEL DE HAËN AG, trug die Bezeichnung: Calciumoxid für Analyse aus Marmor Nr. 30 227. Die Vorbehandlung erfolgte in gleicher Weise wie bei Calciumchlorid.

Die Aluminiumoxide basisch und sauer wurden beide von der Firma E.MERCK AG/Darmstadt bezogen. Sie trugen die Bezeichnung: Al_2O_3 aktiv, für Chromatographie. Vorbehandlung wie oben.

11. Die Trennung von meso- und DL-2,3-Dichlorbutan

Das handelsübliche 2,3-Dichlorbutan, das wir von der Firma ARCOCHEMIE/Berlin bezogen, besteht zu etwa 50% aus der meso-Form und zu 50% aus Racemat. Das Gemisch ist eine farblose Flüssigkeit mit dem Gefrierpunkt -80°C und dem Siedepunkt 116-119°C (Lit.43). Die Trennung der

diastereomeren Formen gelang, wie schon erwähnt, mit einer aus 20% β,β^2 -Oxidipropionitril auf Firebrick bestehenden Kolonne.

Zur Präparation wurden unmittelbar an den Detektorausgang zwei durch einen Dreiweg-Hahn verbundene Kühlfallen in den Gasstrom eingeschaltet. Zur Aufrechterhaltung der Trennleistung konnten jeweils nur maximal 15 μ l Substanz eingespritzt werden. Unter Berücksichtigung der Verweilzeit des Gasstroms im Detektor und den Kühlfallen-zuleitungen wurde dann der Dreiweg-Hahn nach Erreichen des Minimums zwischen beiden Banden so umgedreht, daß die beiden Isomeren getrennt in je einer der beiden Kühlfallen ausgefroren wurden. Die Temperatur des Kühlbades von -78°C (Trockeneis in Methanol) gewährleistete die vollständige Kondensation trotz der hohen Verdünnung.

Die Identifizierung der Kondensate erfolgte durch kernresonanzspektrometrische Untersuchungen, die im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität durchgeführt wurden.* Es zeigte sich, daß die Kolonne nach Siedepunkten trennt. Die Retentionszeit für meso- ist kürzer als für DL-2,3-Dichlorbutan, entsprechend den Siedepunkten von 116 bzw. 119°C (Lit.43).

12. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte

Die Reaktionsprodukte wurden mit Substanzen der Firmen CARL ROTH/Karlsruhe, FLUKA und ARCOHEMIE/Berlin identifiziert. Bis auf die Substanz 4-Chlor-1-buten, die nicht erhältlich war, konnten alle auf S.58 genannten

* Wir danken Herrn Dr. H. P. Fritz für die Durchführung dieser Untersuchungen.

möglichen Produkte zur Identifizierung verwendet werden.

Bei dem Vergleich von Retentionszeiten ist zu beachten, daß diese von der Substratmenge abhängig sind. So wurde z.B. bei der Verwendung von Butadien-(1,3)-Gas zunächst keine zeitliche Übereinstimmung mit einem als Butadien vermuteten Peak gefunden, sondern Differenzen von 10 Sekunden und mehr festgestellt. Die Eingabe von etwa 1 cm^3 Butadien-Gas, einer Menge, die mehr als 10 mal so groß ist wie die, die als Reaktionsprodukt aus $1 \mu\text{l}$ 2,3-Dichlorbutan entsteht, ergab nämlich eine zu kurze Retentionszeit. Offenbar wird eine kleine Menge Butadien eine gewisse Zeitlang am Katalysator adsorbiert, während bei einer größeren Menge zwar auch die bis zur unimolekularen Bedeckung der Katalysatoroberfläche erforderliche Menge adsorbiert wird, die darüber hinausgehende Menge aber unadsorbiert durchgelassen wird, so daß sie früher am Säulenausgang erscheint und die Retentionszeit verkürzt. Bei Herabsetzung der Identifizierungsmenge auf einen dem Reaktionsprodukt entsprechenden Betrag stimmten dann beide Retentionszeiten überein.

III. Messungen

1. Messungen an Calciumchlorid

Die eingespritzten Substratmengen betrugen jeweils $1 \mu\text{l}$. Es wurde die Produktverteilung als Funktion der Reaktortemperatur gemessen. Die Ergebnisse für meso-2,3-Dichlorbutan zeigt Tabelle 1 auf S.40. In Spalte 1 ist die Katalysatortemperatur angegeben. Die auftretenden Peaks der Reaktionsprodukte wurden zunächst in der

Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
T	A	B	C	D	E	m	DL	f _{1A}	f _{1B}	f _{2C}	f _{2D}	f _{2E}	S _{A-E} ^f	$\frac{f_{1A}}{S}$	$\frac{f_{1B}}{S}$	$\frac{f_{2C}}{S}$	$\frac{f_{2D}}{S}$	$\frac{f_{2E}}{S}$	$\frac{S}{S_{ges}}$	$\frac{DL}{m+DL} \%$
134	10	-	-	45	-	6080	70	21	-	-	65	-	86	24,4	-	-	75,6	-	1,1	1,1
143	18	-	-	54	-	5345	175	37	-	-	73	-	110	33,6	-	-	66,4	-	1,7	3,2
155	50	-	-	115	10	4970	220	103	-	-	167	14	284	36,2	-	-	58,8	5,0	4,1	4,3
165	87	-	14	204	30	5170	250	180	-	20	296	43	539	33,4	-	3,7	54,9	8,0	7,3	4,6
172	108	-	20	244	40	5000	310	223	-	29	354	58	664	33,6	-	4,4	53,3	8,7	8,6	5,8
181	150	-	36	312	60	4200	350	310	-	52	452	87	901	34,4	-	5,8	50,2	9,6	13,4	7,7
189	248	-	68	530	129	4240	405	513	-	99	768	175	1555	33,0	-	6,4	49,4	11,2	20,8	8,7
198	400	-	112	787	187	4480	600	828	-	162	1140	286	2416	34,2	-	6,7	47,2	11,9	24,7	11,8
206	566	-	189	1100	275	4670	860	1170	-	274	1600	399	3443	33,9	-	8,0	46,5	11,6	29,9	15,5
213	560	-	186	1075	255	3450	715	1160	-	270	1560	370	3360	34,5	-	8,1	46,4	11,0	38,7	17,2
225	603	-	195	1110	272	1650	410	1250	-	283	1610	394	3537	35,4	-	8,0	45,6	11,1	57,2	19,9
236	682	-	230	1306	350	760	264	1410	-	333	1895	508	4146	34,0	-	8,0	45,7	12,3	76,0	25,8
244	609	-	188	1110	316	360	124	1260	-	272	1410	458	3600	35,0	-	7,6	44,7	12,7	85,3	25,7
250	710	-	216	1180	330	246	120	1470	-	313	1710	478	3971	37,0	-	7,9	43,1	12,0	91,6	32,7
262	630	-	206	1030	285	40	20	1305	-	299	1495	413	3512	37,1	-	8,5	42,6	11,8	97,9	33,3
278	625	11	227	945	303	-	-	1295	23	329	1370	439	3656	35,4	0,6	9,0	37,6	12,0	100%	-
290	625	29	232	975	306	-	-	1295	60	336	1413	444	3548	36,5	1,7	9,5	39,8	12,5	100%	-
300	655	33	221	952	292	-	-	1355	68	320	1380	423	3546	38,2	1,9	9,1	38,9	11,9	100%	-
317	688	77	240	933	286	-	-	1425	160	348	1352	415	3700	38,6	4,3	9,4	36,8	11,2	100%	-
330	618	89	215	795	228	-	-	1280	184	312	1153	331	3260	39,2	5,6	9,6	35,4	10,2	100%	-
366	323	63	128	315	100	-	-	669	130	185	456	145	1585	42,1	8,2	11,7	28,8	9,2	100%	-

Reihenfolge ihres zeitlichen Erscheinens am Detektorausgang mit den Buchstaben A bis E bezeichnet. Die angegebenen Zahlen sind die gemessenen Peakflächen in mm^2 .

Die Ergebnisse der Identifizierung sowie die sich durch den Detektor ergebenden Korrekturfaktoren (s.S.32) sind in Tabelle 2 dargestellt:

Tabelle 2

Bezeichnung	Substanz	Korrekturfaktor
A	Butadien-(1,3)	$f_1 = 2,07$
B	Butin-(2)	$f_1 = 2,07$
C	2-Chlor-1-buten	$f_2 = 1,45$
D	tr.-2-Chlor-2-buten	$f_2 = 1,45$
E	cis-2-Chlor-2-buten	$f_2 = 1,45$
m	meso-2,3-Dichlorbutan	$f_3 = 1,28$
DL	DL-2,3-Dichlorbutan	$f_3 = 1,28$

Die korrigierten Peakflächen in mm^2 sind in den Spalten 9-13 der Tabelle 1 angegeben. Spalte 14 enthält die Summe aller korrigierten Reaktionsprodukt-Peakflächen. Es erschien nun zweckmäßig, diese Summe als 100% anzusetzen, ohne die korrigierten Peakflächen des Substrats (in der Tabelle nicht enthalten) mitzuzählen, weil dadurch die Änderungen in der Produktzusammensetzung besser erkennbar werden und nicht durch den mit der Temperatur steigenden Umsatz unübersichtlich werden. Diese prozentuale Verteilung ist in den Spalten 15-19 wiedergegeben. Die Angabe, auf welchen Gesamtumsatz sich diese Produktverteilung bezieht, ist aus Spalte 20 zu entnehmen. In Spalte 21 endlich ist der Isomerisierungsgrad (s.a.S.50) des Substrats dargestellt.

Tabelle 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
T	A	B	C	D	E	m	DL	f _{1A}	f _{1B}	f _{2C}	f _{2D}	f _{2E}	S _{A-E} ^f	$\frac{f_{1A}}{S} \%$	$\frac{f_{1B}}{S} \%$	$\frac{f_{2C}}{S} \%$	$\frac{f_{2D}}{S} \%$	$\frac{f_{2E}}{S} \%$	S _{ges}	$\frac{m}{m+DL} \%$
145	22	-	4	72	8.600	5540	46	-	6	104	12	168	27,3	-	3,6	62,0	7,1	2,1	9,8	-
179	112	-	17	278	64.580	3760	232	-	25	400	93	750	31,0	-	3,3	53,3	12,4	11,9	13,3	-
187	197	-	52	487	110	836	5110	408	-	75	706	160	1349	30,2	-	5,6	52,3	11,9	15,1	14,1
199	310	-	93	670	160	865	4340	642	-	135	971	232	1980	32,4	-	6,8	49,0	11,7	22,9	16,6
209	370	-	122	750	220	748	3220	767	-	177	1087	319	2350	32,6	-	7,5	46,3	13,6	31,6	18,9
216	534	-	180	1090	298	860	3380	1105	-	261	1580	432	3378	32,8	-	7,7	46,7	12,8	38,4	20,3
225	639	-	210	1265	372	619	2320	1320	-	304	1835	540	3999	33,0	-	7,6	45,9	13,5	51,5	21,0
233	700	-	236	1325	414	575	1685	1450	-	342	1923	539	4254	34,1	-	8,0	45,2	12,7	59,5	25,4
244	627	-	207	1157	380	250	730	1300	-	300	1680	551	3831	34,0	-	7,8	43,9	14,4	75,4	25,5
251	537	-	185	1000	314	157	403	1110	-	268	1450	455	3283	33,8	-	8,2	44,1	13,9	82,1	28,1
257	576	-	204	1035	310	93	264	1190	-	296	1503	450	3439	34,6	-	8,6	43,7	13,1	88,2	26,1
265	637	-	216	1070	338	25	64	1320	-	313	1552	490	3675	35,9	-	8,5	42,3	13,3	97,0	28,1
283	714	14	316	1150	413	-	-	1480	29	458	1668	598	4233	35,0	0,7	10,8	39,4	14,1	100%	-
297	667	20	248	990	346	-	-	1380	42	360	1435	502	3719	37,1	1,1	9,7	38,6	13,5	100%	-
314	690	40	250	960	366	-	-	1430	83	362	1390	530	3797	37,7	2,2	9,5	36,6	14,0	100%	-
325	695	59	235	870	292	-	-	1440	122	341	1260	424	3587	40,2	3,4	9,5	35,2	11,8	100%	-
336	655	76	225	795	262	-	-	1355	157	326	1152	380	3370	40,1	4,7	9,7	35,2	11,3	100%	-
365	294	52	107	266	81	-	-	609	108	155	386	118	1376	44,2	7,9	11,2	28,1	8,6	100%	-

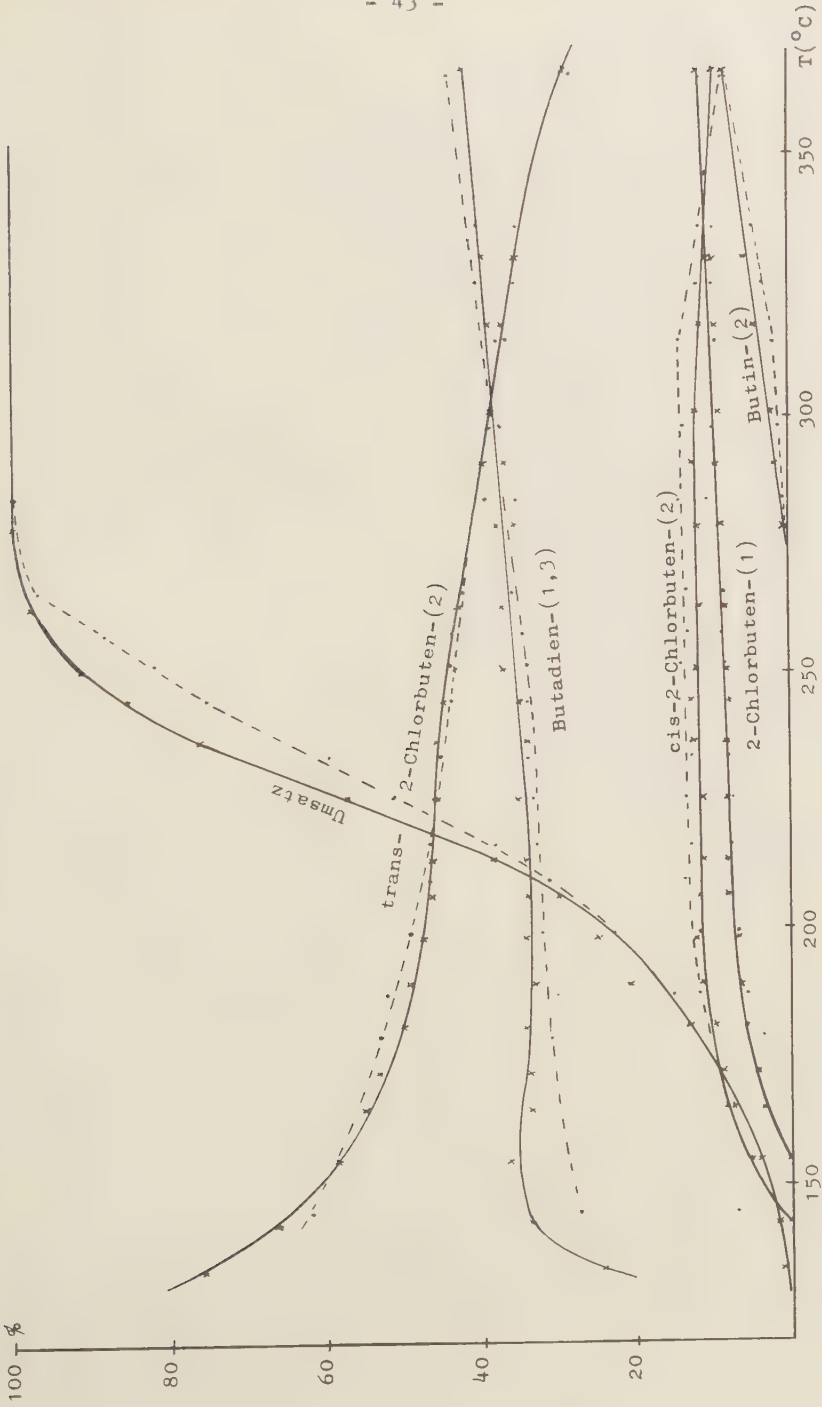


Abb. 12 Die Reaktionsprodukte von meso-(—) und DL-(---)-2,3-Dichlorbutan an CaCl_2

Die Tabelle 3 auf S.42 gibt die Ergebnisse für DL-2,3-Dichlorbutan wieder. In Abb.12, S.43 ist zum Vergleich die Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung für beide Substrat-Isomere aufgezeichnet. Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, ergibt sich der überraschende Befund, daß die Produktzusammensetzung für beide Isomere nahezu gleich ist. Bevor dieses Ergebnis eingehend diskutiert wird, soll noch das Verhalten einiger anderer Katalysatoren studiert werden, damit man Aufschluß darüber erhält, ob es sich bei den vorliegenden Ergebnissen um einen Sonderfall für Calciumchlorid handelt, oder ob dieser Befund generell für alle Katalysatoren gilt.

2. Messungen an Calciumoxid

Die Messungen und Auswertungen erfolgten in der gleichen Weise wie bei Calciumchlorid. Die prozentuale Verteilung der Produkte zeigt Abb.13, S.45. Die Unterschiede in der Produktverteilung liegen für meso- und DL-2,3-Dichlorbutan innerhalb der Fehlergrenze und sind der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Auch hier überwiegt der prozentuale Anteil des trans-2-Chlor-2-butens gegenüber dem der entsprechenden cis-Verbindung. Weiterhin fällt auf, daß im oberen Temperaturbereich der Anteil der Mono-Olefine zugunsten der doppelt eliminierten Verbindungen stark zurückgeht. Dies war an Calciumchlorid als Katalysator nicht in diesem Maße der Fall.

3. Messungen an Aluminiumoxid basisch

An Aluminiumoxid basisch bereiteten die Messungen erhebliche Schwierigkeiten, da die Reaktionsprodukte zunächst vom Katalysator völlig adsorbiert wurden. Bis zu

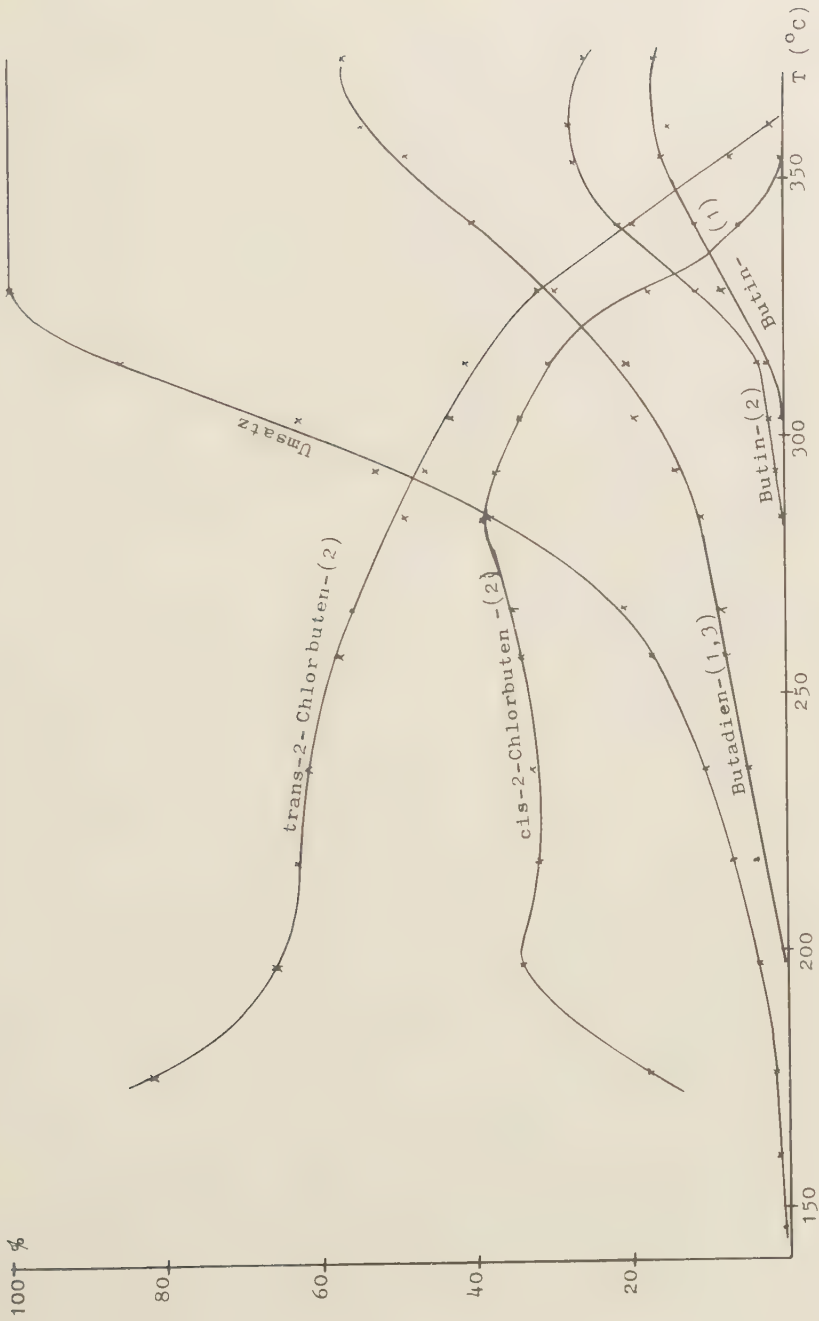


Abb. 13 Die Reaktionsprodukte von 2,3-Dichlorbutan an CaO

einer Temperatur von etwa 220°C kam von der eingespritzten Substratmenge überhaupt nichts mehr zum Vorschein, unterhalb dieser Temperatur war deshalb keine Messung möglich. Oberhalb dieser Temperatur konnten nur dadurch auswertbare Peaks erhalten werden, daß bei fallender Reaktortemperatur gemessen wurde. Bei steigender Katalysatortemperatur gab der Katalysator nämlich auf Grund seiner verminderten Adsorption die vorher adsorbierten Reaktionsprodukte in völlig unregelmäßiger Weise frei, was zu erheblichen Störungen Anlaß gab. Bei fallender Temperatur war dieser Effekt zu vermeiden, doch konnten am basischen Aluminiumoxid keine Umsatzkurven gemessen werden, da der Umsatz stets 100% betrug (Abb.14, S.47). An der Produktzusammensetzung hat sich jedoch dadurch nichts geändert.

Die Messungen zeigen hier im Gegensatz zu den vorher untersuchten Katalysatoren bereits einen deutlichen Unterschied in der Produktverteilung zwischen meso- und DL-2,3-Dichlorbutan. Während bei der tiefsten gemessenen Temperatur die Anteile von cis- und trans-2-Chlor-2-buten, die aus meso-2,3-Dichlorbutan entstehen, nahezu gleich sind, überwiegt bei den Produkten der DL-Verbindung das trans-2-Chlor-2-buten bei weitem. Bei den anderen noch auftretenden Produkten ergeben sich dagegen so gut wie keine Unterschiede.

4. Messungen an Aluminiumoxid sauer

An diesem Katalysator wurden nun wirklich große Unterschiede in der Produktzusammensetzung zwischen der meso- und der DL-Verbindung gefunden, wie sie anfangs

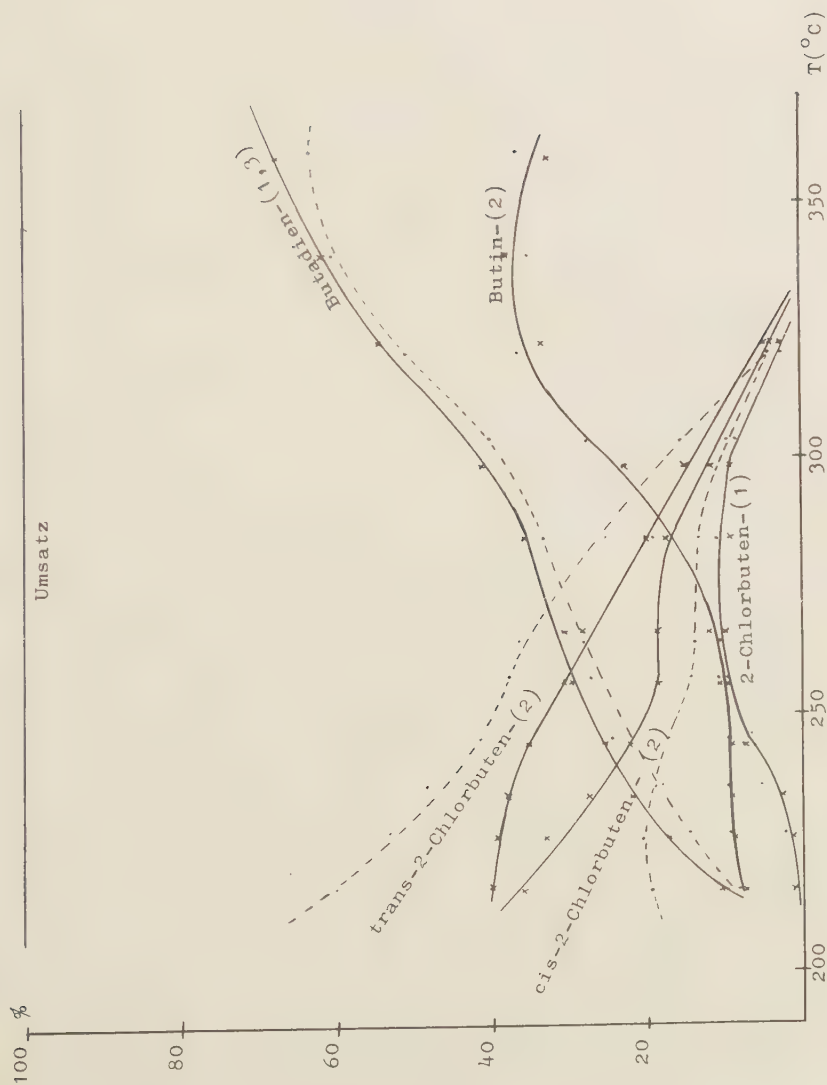


Abb. 14 Die Reaktionsprodukte von meso-(—) und DL-(---)-2,3-Dichlorbutan an Al_2O_3 basisch

erwartet worden waren. Es zeigte sich (Abb.15, S.49), daß bei tiefen Meßtemperaturen aus meso-2,3-Dichlorbutan fast ausschließlich cis-2-Chlor-2-buten entsteht, während bei der DL-Form das trans-2-Chlor-2-buten bei weitem überwiegt. Mit steigender Temperatur verringern sich dann diese Unterschiede. Betrachtet man nochmals die Verhältnisse am basischen Aluminiumoxids (Abb.14, S.47), so erscheint es sehr wohl möglich, daß die Kurven auch hier den gleichen Verlauf nehmen würden wie am sauren Al_2O_3 , wenn man zu tieferen Temperaturen extrapolieren würde.

5. Gemeinsame Ergebnisse

Vergleicht man die Ergebnisse der Messungen an den vier genannten Katalysatoren, so lassen sich einige gemeinsame Fakten erkennen: Bei den zu den Olefinen führenden Eliminierungen findet man nur die SAYTZEFF-Produkte, d.h. es werden bevorzugt die Olefine gebildet, die die größere Anzahl von Alkylgruppen tragen, das sind hier die 2-Chlor-2-butene. Es erfolgt aber auch in weit geringerem Umfang die Eliminierung zum 2-Chlor-1-buten (mit Ausnahme an CaO). Dagegen wurde kein 3-Chlor-1-buten (HOFMANN-Produkt) gefunden. Bei höheren Temperaturen nimmt der Anteil der Alkine und Diene zu, wobei besonders Butadien-(1,3) bevorzugt ist und Butadien-(1,2) nicht auftritt.

6. Reaktionen des 2-Chlor-2-butens

Aus Gründen, die bei der Diskussion noch näher erläutert werden, wurde das 2-Chlor-2-buten selbst als Substrat verwendet und sein Verhalten an CaCl_2 als Katalysator untersucht. Die Zusammensetzung der Reaktions-

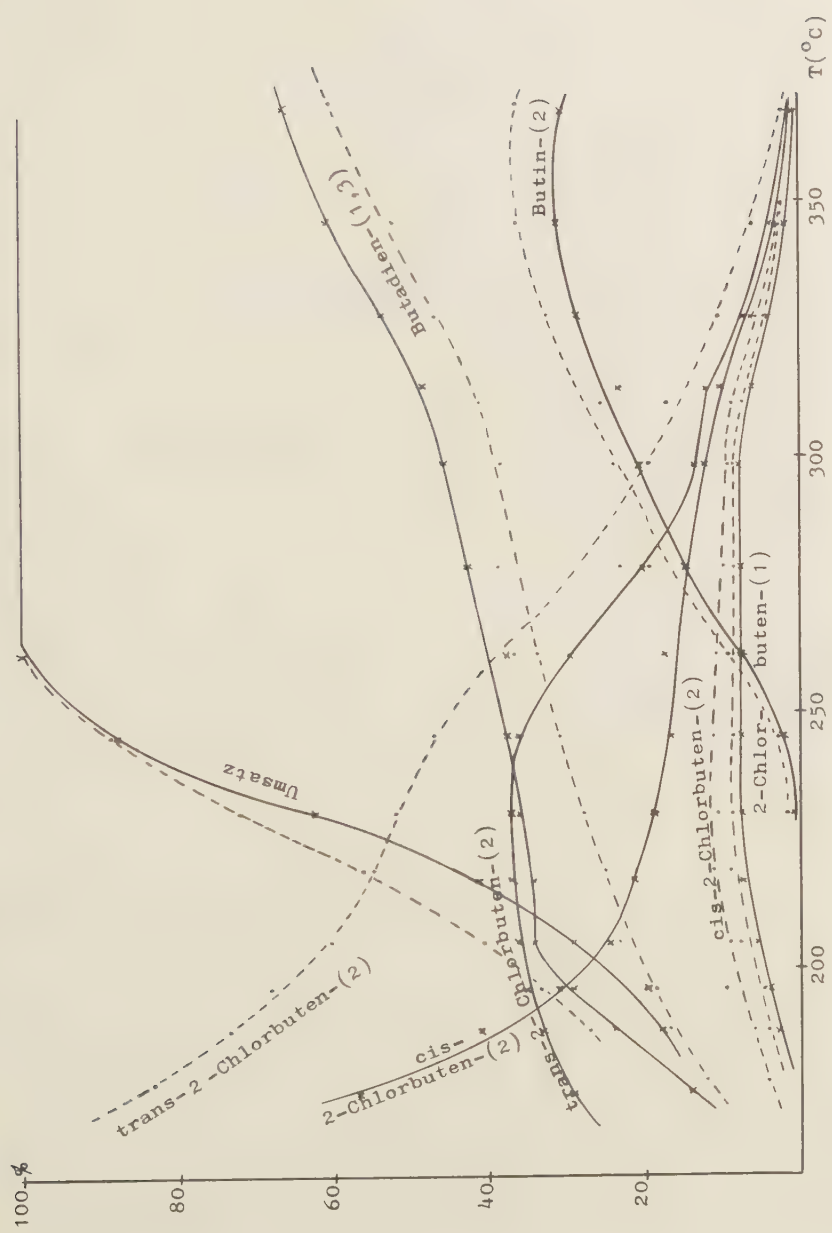


Abb.15 Die Reaktionsprodukte von meso-(---) und DL-(---)-2,3-Dichlorbutan an Al_2O_3 sauer

produkte der getrennten Isomere als Funktion der Temperatur zeigen Abb.16 und 17 auf S.51. Es ergibt sich, daß die Isomerisierung nicht beträchtlich ist, jedenfalls nicht für den unteren Temperaturbereich. Außerdem erkennt man, daß die Reaktivität von cis-2-Chlor-2-buten erheblich größer ist als die der trans-Verbindung.

7. Die Isomerisierung von 2,3-Dichlorbutan

In Abb.18, S.51 ist die Isomerisierung des Substrats gegen den Umsatz aufgetragen. Bei niedrigem Umsatz (tiefen Temperaturen) ist die Isomerisierung noch gering, so daß sie nicht dafür verantwortlich sein kann, wenn an beiden Substratisomeren gleiche Produktverteilung gefunden wird.

Die Werte (s.Tab.1, Sp.21, S.40) wurden in folgender Weise errechnet: Wurde z.B. 100% reines meso-2,3-Dichlorbutan eingespritzt, so erschien außer der Bande der unumgesetzten Substanz auch die Bande des anderen Isomers, also der DL-Verbindung. Die Isomerisierung wurde in diesem Fall definiert zu:

$$I = \frac{\text{Peakfläche DL}}{\text{Peakfl. meso} + \text{Peakfl. DL}}$$

8. Die Primärprodukte - Variation der Strömungsgeschwindigkeit

Zur Klärung der Frage, ob alle Reaktionsprodukte wirklich Primärprodukte sind, wie es den Anschein hat, wurde die Produktverteilung als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit bei konstanter Katalysatortemperatur an Calciumchlorid für zwei verschiedene Temperaturen gemessen. (Abb.19,20, S.53,54). Es zeigte sich, daß die Produktverteilung nahezu konstant bleibt, während der

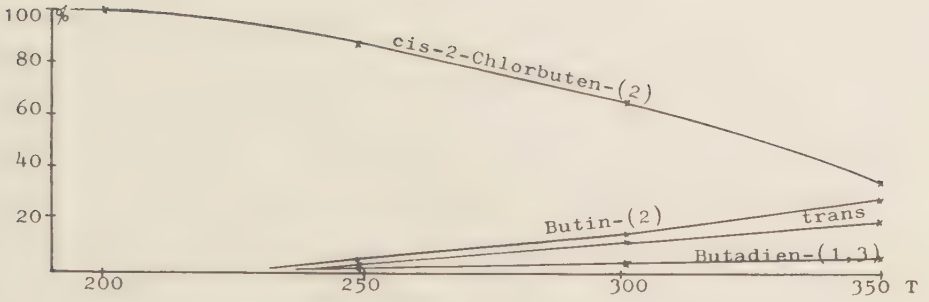


Abb.16 *cis*-2-Chlorbuten-(2) an CaCl_2

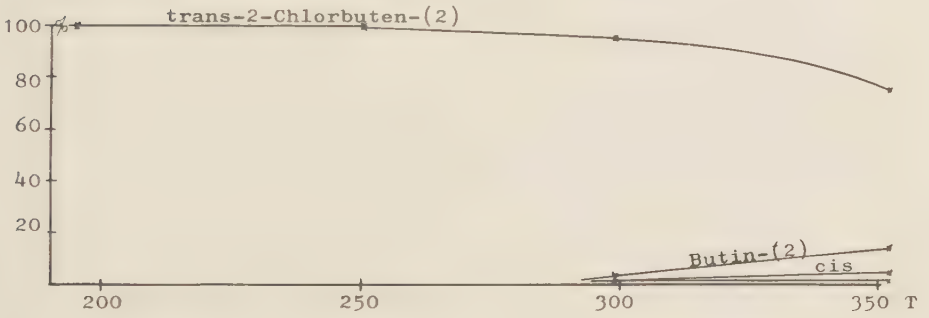


Abb.17 *trans*-2-Chlorbuten-(2) an CaCl_2

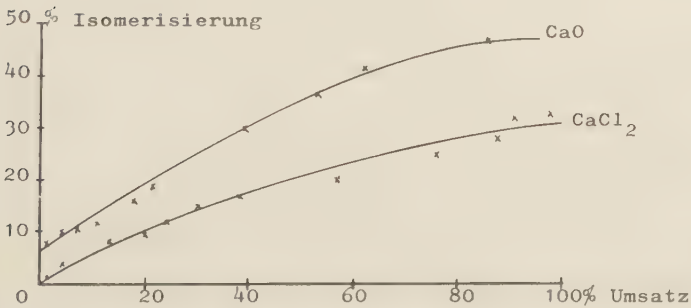


Abb.18 Die Isomerisierung von 2,3-Dichlorbutan

Umsatz mit steigender Strömungsgeschwindigkeit abnimmt.

Trägt man nun den Logarithmus des noch unumgesetzten Substratprozentsatzes gegen die reziproke Strömungsgeschwindigkeit auf, so erhält man näherungsweise eine Gerade (Abb.21, S.55). Die für den Umsatz maßgebende Kontaktzeit am Katalysator ist nämlich sicher der Strömungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional. Mit Sicherheit kann allerdings noch nicht auf das Vorliegen einer I. Ordnung geschlossen werden. Bei Bestehen einer 0. Ordnung müßte das Auftragen des unumgesetzten Substratprozentsatzes selbst gegen die reziproke Strömungsgeschwindigkeit eine Gerade ergeben. Die bisher erreichte Meßgenauigkeit reicht noch nicht aus, um die 0. Ordnung mit völliger Sicherheit auszuschließen, doch glauben wir nach Durchführung entsprechender Verbesserungsmaßnahmen (Stabilisierung der Reaktortemperatur und der Strömungsgeschwindigkeit) diese Frage klären zu können.

Die Geraden sollten nun eigentlich für die Kontaktzeit Null (unendlich hohe Strömungsgeschwindigkeit) in den Punkt Null (kein Umsatz) einmünden. Bei unseren Messungen liegt der Schnittpunkt aber erst jenseits der Linie $v = \infty$ (Abb.21, S.55).

Die Aktivierungsenergie wurde zu 25 kcal/Mol berechnet.

9. Die Homogenreaktion

Die Untersuchungen der Homogenreaktion am mit Glaswolle gefüllten Reaktionsrohr ergab, daß diese im untersuchten Temperaturbereich noch keine Rolle spielt. Bei einer Temperatur von 380°C betrug der Umsatz erst 2-3%.

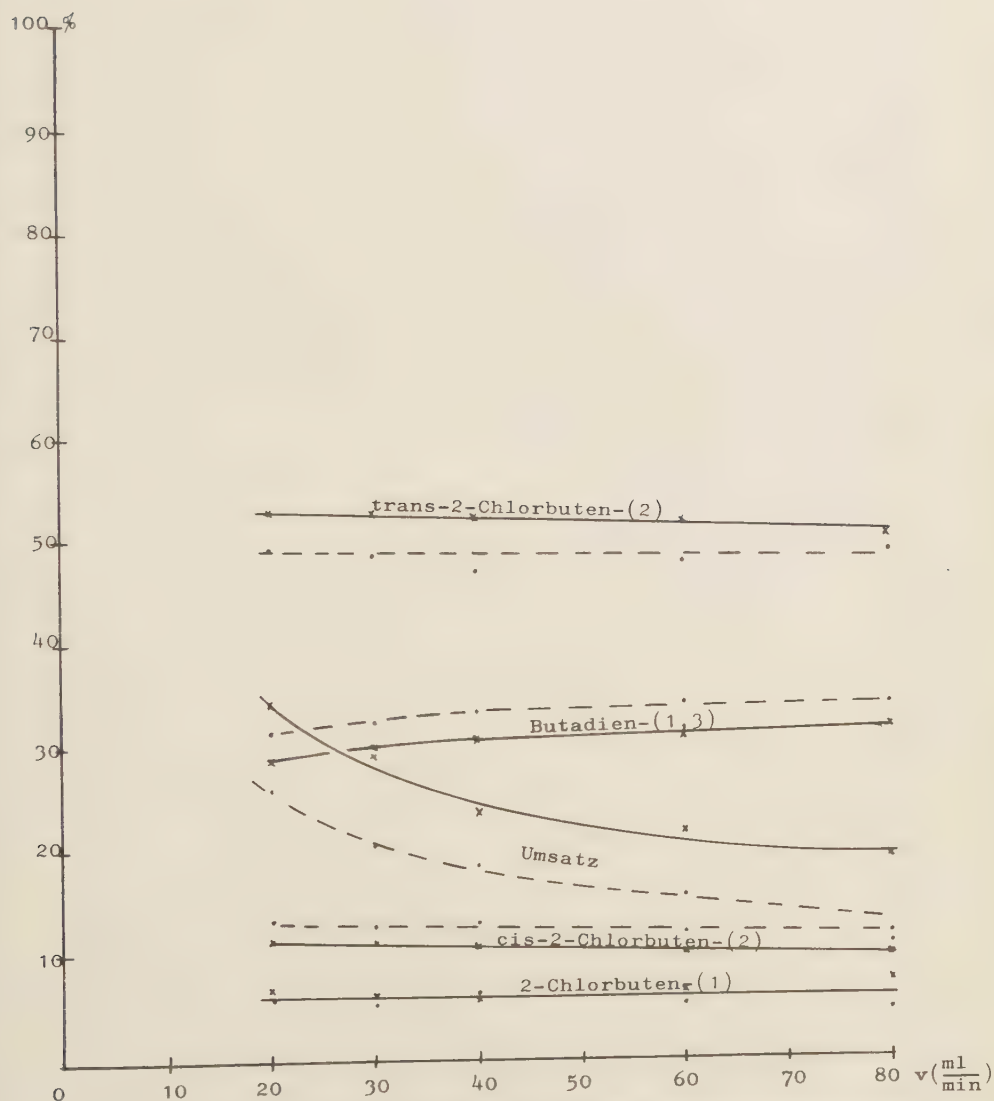


Abb.19 Umsatz und Produktverteilung gegen Strömungsgeschwindigkeit an CaCl_2 . Temperatur = 208°C

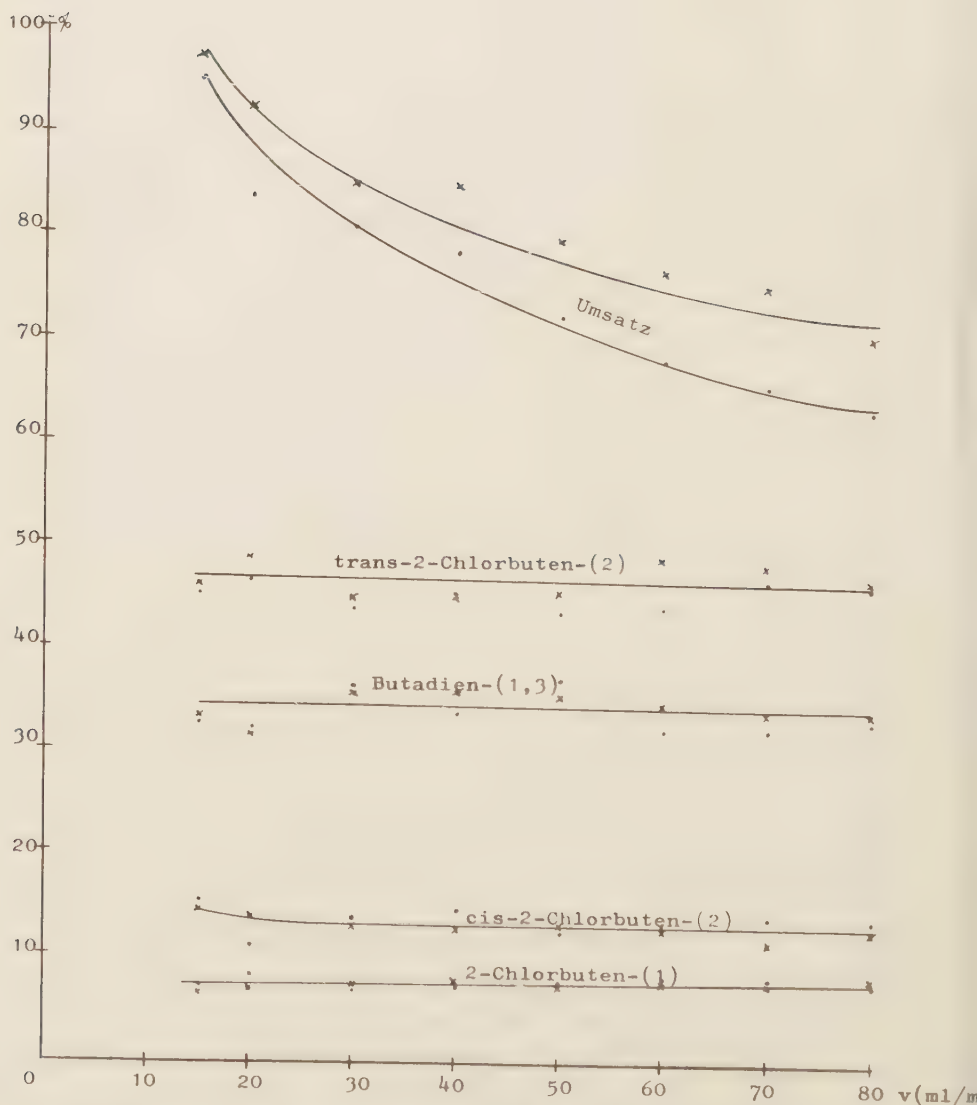


Abb.20 Umsatz und Produktverteilung gegen Stömungsgeschwindigkeit an CaCl_2 . Temperatur = 248°C

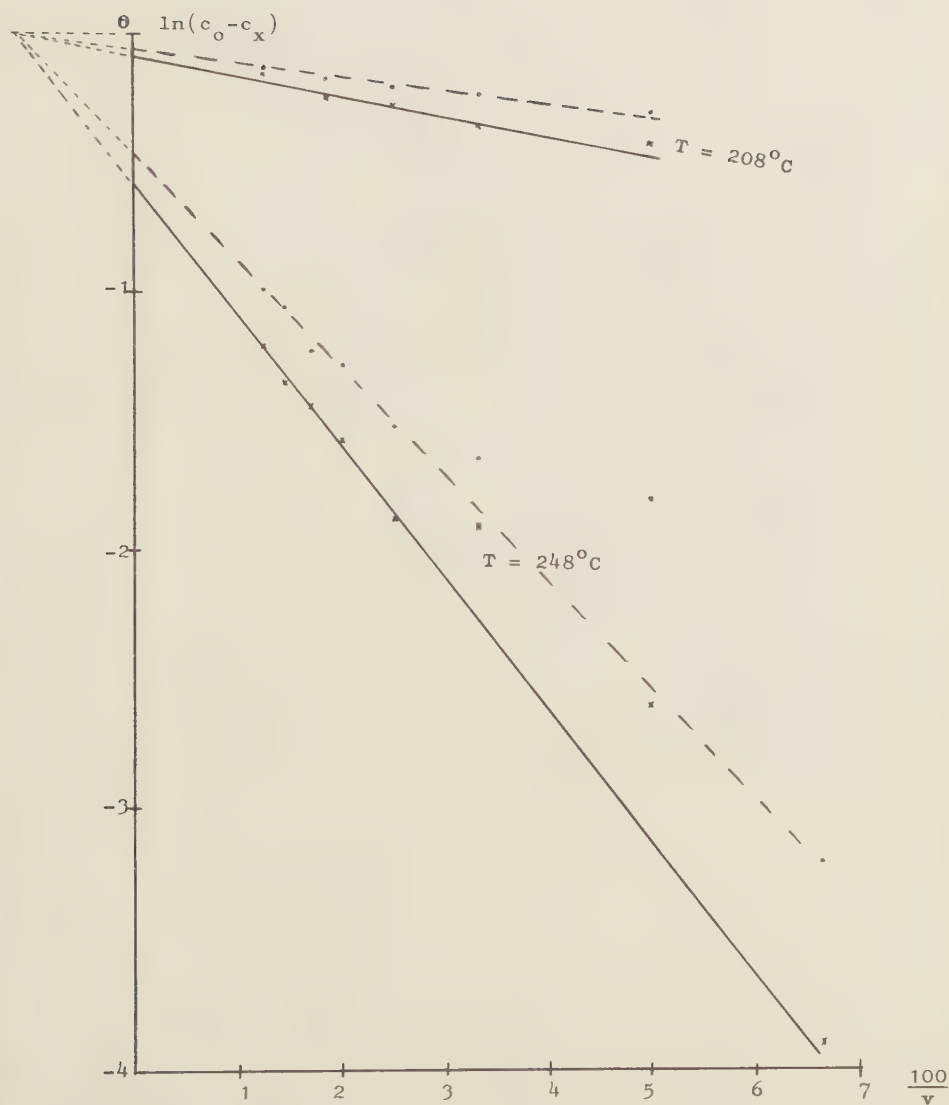


Abb.21 Unumgesetztes Substrat gegen reziproke
Strömungsgeschwindigkeit

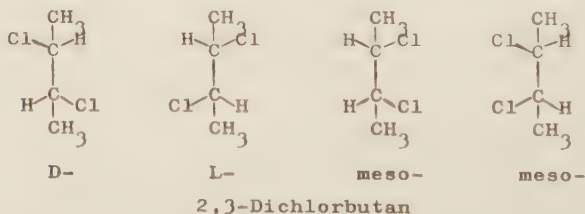
IV. Zur Deutung der Ergebnisse

1. Das 2,3-Dichlorbutan und seine optischen Isomere

Die untersuchte Substanz 2,3-Dichlorbutan besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome (C_2 und C_3); es gibt daher optisch aktive Isomere. Insgesamt sind $2^2 = 4$ Stereoisomere zu erwarten.

Grundsätzlich muß stets zwischen dem Drehsinn der Ebene des polarisierten Lichtes und der absoluten Konfiguration unterschieden werden. Nach VICKERY und HUDSON (Lit.44) gilt seit 1949 folgende Nomenklatur: Die rechtsdrehende Form kennzeichnet man mit dem Buchstaben d- und die linksdrehende mit l-. Meint man aber die absolute Konfiguration, - diese braucht nicht dem Drehsinn zu entsprechen, - so bezeichnet man mit D- bzw. L-.

Bezugssystem ist dabei der Glycerinaldehyd. Bei der Zuordnung zur D- und L-Konfiguration vergleicht man stets das untere von mehreren asymmetrischen C-Atomen mit der FISCHER'schen Projektion des Glycerinaldehyds. Man legt dabei die beiden asymmetrischen C-Atome so in die Papierebene, daß die Atome C_1 und C_4 oberhalb der Papierebene liegen. Mithin ergeben sich folgende Zuordnungen:



Die beiden mit meso bezeichneten Formen sind identisch, denn sie können durch Drehung um 180° um eine zur

Papierebene senkrechte Achse ineinander übergeführt werden. Sie besitzen eine Symmetrieebene in der dargestellten Konformation und eine Drehspiegelebene in jeder anderen Konformation, die man durch Rotation von C_1-C_2 um die C_2-C_3 -Achse erhält. Dadurch ist optische Aktivität ausgeschlossen. Die D- und die L-Form besitzen jede für sich keinerlei Symmetrieeigenschaft, verhalten sich jedoch zueinander wie Bild und Spiegelbild. Sie drehen die Ebene des polarisierten Lichtes um den gleichen Betrag, aber in entgegengesetzter Richtung. Im Racemat, dem Gemisch aus gleichen Teilen der Rechts- und Linksform, kompensieren sich die Drehungssinne der beiden Antipoden, so daß es optisch inaktiv ist.

2. Die möglichen Reaktionsprodukte des 2,3-Dichlorbutans

Im folgenden sollen alle rein theoretisch denkbaren 15 Reaktionsprodukte aufgezählt werden, die hätten auftreten können. Alle diese Produkte wurden zur Identifizierung verwendet. Bei einmaliger HCl-Eliminierung- gegebenenfalls mit Isomerisierung- sind folgende Produkte möglich:

1. u. 2. 1-Chlorbuten-(1) cis und trans
3. 2-Chlorbuten-(1)
4. 3-Chlorbuten-(1)
5. 4-Chlorbuten-(1)
6. u. 7. 1-Chlorbuten-(2) cis und trans
8. u. 9. 2-Chlorbuten-(2) cis und trans

Setzt man auch die Möglichkeit von Skelettisomerisierungen voraus, so ergeben sich zwei weitere Produkte:

10. 1-Chlor-2-methylpropen-(1) und

11. 3-Chlor-2-methylpropen-(1) (β -Methallylchlorid)

Werden beide Chloratome des Substrats eliminiert, so kann man folgende Produkte erhalten:

12. Butadien-(1,2) (Methylallen)

13. Butadien-(1,3)

14. Butin-(1)

15. Butin-(2) (Dimethylacetylen)

3. Die Konformationen des 2,3-Dichlorbutans

Die vier C-Atome des 2,3-Dichlorbutans werden durch (drei) Einfachbindungen miteinander verbunden, um die Drehungen möglich sind. Diese Drehungen sind jedoch nicht völlig frei, sondern es besteht Rotationshemmung. Dabei ist die stabilste Konformation des Moleküls die, bei der die Substituenten so weit wie möglich voneinander entfernt sind (gestaffelte Konformation).

Für das meso-2,3-Dichlorbutan ergeben sich relativ übersichtliche Verhältnisse: Betrachtet man zunächst nur die Rotationen um die C_1-C_2 bzw. C_3-C_4 -Achse, und blickt man in Richtung dieser Achsen, so stehen die Substituenten von C_1 (C_3) gegenüber denen von C_2 (C_4) in der energiearmen Stellung auf Lücke (Abb.9a, S.59). (C_1 liegt oberhalb der Papierebene, C_2 und C_3 in der Papierebene und C_4 unterhalb derselben). Vom Äthan ist bekannt, daß die Drehung auf ekliptische Konformation einer Energie von 2,7 kcal bedarf (Lit.45,46). Aus Dipolmomentmessungen konnten auch für das 1,2-Dichloräthan, sowie für einige andere Verbindungen, Werte der Energieschwellen der Rotation ermittelt werden (Lit.47). Diese wurden als Berechnungsgrundlage verwendet und ergaben für die Rotation

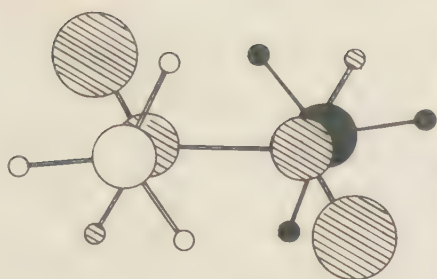


Abb. 9a

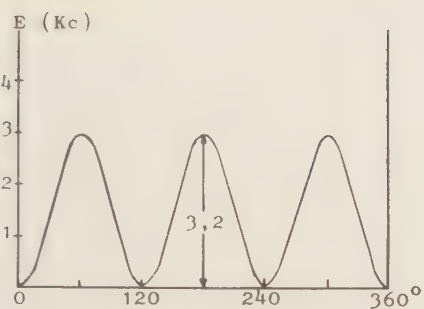


Abb. 9b

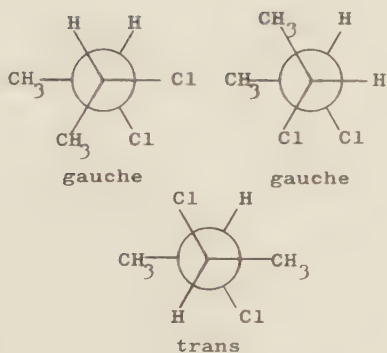


Abb. 10a, b meso-2,3-Dichlorbutan

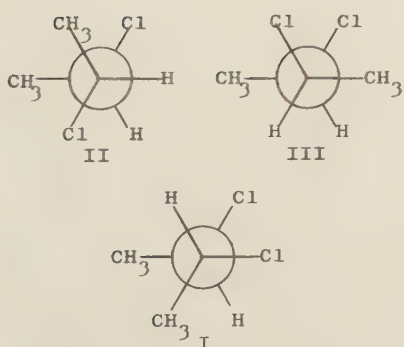
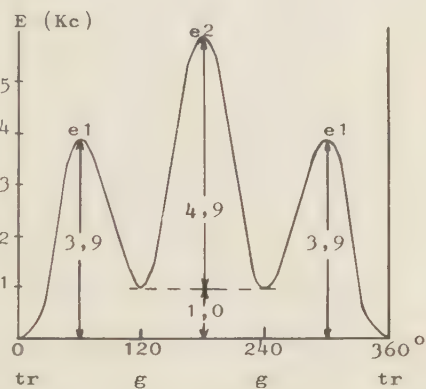
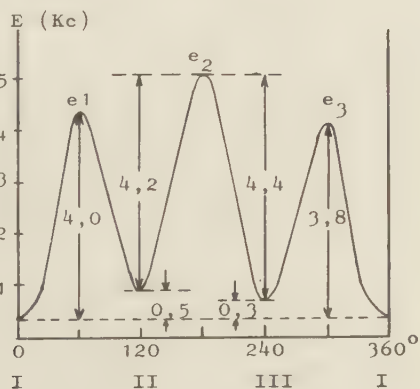


Abb. 11a, b (D)-L-2,3-Dichlorbutan



um die C_1-C_2 (C_3-C_4)-Achse eine erforderliche Energie von 3,2 kcal. Trägt man die Energie in Abhängigkeit vom Drehwinkel auf, so ergeben sich die in Abb.9b auf S.59 dargestellten Verhältnisse.

Bei der Rotation um die C_2-C_3 -Achse gibt es zwei energetisch verschiedene gestaffelte Konformationen, eine trans- und zwei gauche-Formen (Abb.10a, S.59). Die trans-Konformation ist energetisch begünstigt, denn es stehen sowohl die sperrigen CH_3 -Gruppen als auch die beiden sich kaum weniger hindernden Cl-Atome in einer Stellung zueinander, wo sie maximal voneinander entfernt sind und sich am wenigsten stören.

Eine langwierige Berechnung* ergab, daß sich die

* Bei der Berechnung wurden zunächst nur das Äthan und seine chloresubstituierten Verbindungen betrachtet. Die Drehung von der gestaffelten auf die ekliptische Konformation läßt sich dann in drei Einzelschritte aufspalten; so muß z.B. beim Äthan selbst drei mal die Energie des Einzelschrittes: "Drehung eines H, das zwischen zwei H steht, auf Deckung mit einem H" aufgebracht werden. Für diesen Einzelschritt sind etwa 0,9 kcal erforderlich (Lit. 45,46). Aus insgesamt 8 derartigen Einzelschritten, deren Berechnung aus 3 Symmetriebedingungen und 5 Literaturwerten mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gelang, können die Werte der Energieschwellen der Rotation aller chloresubstituierten Äthane zusammengesetzt werden. Auf die gleiche Weise kann man Werte für die Hinderung von CH_3 -Gruppen anstelle von Chloratomen errechnen. Das 2,3-Dichlorbutan wird dann als 1,2-Dichlor-1,2-dimethyläthan behandelt.

beiden gauche-Formen energetisch um 1,0 kcal voneinander unterscheiden. Hierbei handelt es sich also nicht um die Energiedifferenz zwischen gestaffelter und ekliptischer Stellung, sondern um die zwischen zwei gestaffelten Konformationen.

Für den Übergang von der trans-Form in die gauche-Stellung, der über eine ekliptische Konformation führt, müssen 3,9 kcal aufgebracht werden, und für den Übergang zwischen den beiden gauche-Formen wurden sogar 4,9 kcal errechnet. Die Abb.10b, S.59 zeigt die Energie als Funktion des Rotationswinkels.

Mit Hilfe dieser Werte ist es nun möglich, die Besetzungszahlen in den verschiedenen Konformationen abzuschätzen. Dabei interessieren nur die, die durch die Rotation um die C_2-C_3 -Achse entstehen, weil diese für den Reaktionsablauf von maßgebender Bedeutung sind. Setzt man die Gültigkeit der BOLTZMANN-Statistik voraus, bezeichnet man die Anzahl der Moleküle in der trans-Konformation mit n_1 und die in der gauche-Form mit n_2 , so erhält man für die tiefste Meßtemperatur von 177°C :

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\Delta E/RT} = \frac{1}{3}$$

Sieht man zunächst davon ab, daß auch die ekliptischen (sowie alle anderen) Konformationen besetzt sind, so ergibt sich unter Berücksichtigung des statistischen Gewichtes von 2 für n_2 folgende Verteilung:

$$\underline{n_1 = 60\%}, \quad \underline{n_2 = 40\%} \quad (T = 177^\circ\text{C})$$

Diese Verteilung ist nun temperaturabhängig. Mit wachsender Temperatur verschiebt sich die Gleichgewichtskonstante beider Konformationen zugunsten der gauche-Form.

Für die höchste Meßtemperatur von 377°C sind beide Konformationen nahezu gleich besetzt:

$$\underline{n_1 = 52\%}, \quad \underline{n_2 = 48\%} \quad (T = 377^{\circ}\text{C})$$

Wie schon angedeutet, ist jeder Winkel zwischen 0 und 360° zugelassen; man stellt sich vor, daß das Molekül um die C-C -Achse Torsionsschwingungen ausführt, wobei die trans- bzw. gauche-Form die Gleichgewichtslagen sind. Mit zunehmender Temperatur vergrößert sich die Schwingungsamplitude, bis schließlich auch Rotation stattfindet. Die Zahl n_1 bzw. n_2 kann damit auch als Summe aller Moleküle aufgefaßt werden, die sich im Drehwinkelbereich zwischen etwa 300 und 60° bzw. 60 und 300° befinden.

Unter allen Winkeln interessieren nun besonders die Werte 60 , 180 und 300° , weil dies die ekliptischen Konformationen sind, die für die Reaktion eine besondere Rolle spielen. Es galt festzustellen, ob eine beträchtliche Anzahl von Molekülen sich in diesen Stellungen aufhält. Die Rechnung ergab (t=trans, g=gauche, e=ekliptisch):

$$n_t = 59,0\%, \quad n_g = 39,3\%, \quad n_{e_1} = 1,6\%, \quad n_{e_2} = 0,1\% \quad (T=177^{\circ}\text{C})$$

$$n_t = 48,8\%, \quad n_g = 45,2\%, \quad n_{e_1} = 4,9\%, \quad n_{e_2} = 1,1\% \quad (T=377^{\circ}\text{C}).$$

Es muß darauf hingewiesen werden, daß mit dieser Rechnung nur abgeschätzt werden soll, wie etwa die Besetzungsverhältnisse zwischen den gestaffelten und den ekliptischen Konformationen sind. Dabei wurde angenommen, daß nur die 6 interessierenden Energieniveaus existieren, auf die sich alle Moleküle verteilen müssen. Das ist aber nicht der Fall; eigentlich müßte man mit Hilfe der Zustandssumme die Besetzungszahlen in jedem Punkt der Kurve ermitteln.

Die im folgenden genannten Prozentzahlen können also, wenn sie wirklich die Besetzungszahlen in diesen diskreten Zuständen wiedergeben sollten, zusammen niemals 100% ergeben. Sie sollen daher so verstanden werden, daß unter 100% die Summe aller derjenigen Moleküle zu verstehen ist, die sich in den betrachteten 6 bevorzugten Stellungen befinden.

Beim DL-2,3-Dichlorbutan existiert keine Konformation, in der sich alle gleichartigen Partner gleichzeitig in anti-Stellung begeben können; es gibt demzufolge drei schiefe Konformationen (I, II, III), die sich energetisch nicht sehr voneinander unterscheiden (s. Abb. 11, S. 59). Erstaunlich erscheint zunächst, daß die Form I die energetisch günstigste ist. Man könnte erwarten, daß die Form III stabiler als I ist, weil dort die beiden Gruppen, die sich am stärksten hindern, nämlich die beiden CH_3 -Gruppen, voneinander den maximalen Abstand haben (die beiden Chloratome stehen den CH_3 -Gruppen allerdings in Bezug auf die Größe der sterischen Hinderung kaum nach).

Der Grund für die Bevorzugung der Form I ist offenbar darin zu sehen, daß in dieser Stellung nur je 2 der sich hindernden Gruppen nebeneinander stehen (2 Schrägbeziehungen), während in den beiden anderen Konformationen stets 4 aufeinander folgen (3 Schrägbeziehungen).

Als Nebenprodukt der Berechnung ergab sich, daß das Grundniveau von DL-2,3-Dichlorbutan gegenüber dem der meso-Verbindung um etwa 0,4 kcal energetisch höher liegt, was bedeutet, daß die meso-Form die stabilere ist, sofern nicht noch andere Einflüsse zu berücksichtigen sind.

Die Besetzungszahlen in den drei Konformationen

lauten unter den oben gemachten Einschränkungen:

$$n_I = 43,7\%, \quad n_{II} = 25,1\%, \quad n_{III} = 31,2\% \quad (T = 177^\circ\text{C});$$

$$n'_I = 40,4\%, \quad n'_{II} = 27,5\%, \quad n'_{III} = 32,1\% \quad (T = 377^\circ\text{C}).$$

Berücksichtigt man, daß auch die ekliptischen Stellungen

besetzt sind, so erhält man folgende Werte:

$$n'_I = 43,0\%, \quad n'_{II} = 24,5\%, \quad n'_{III} = 31,1\%$$

$$n_{e_1} = 0,5\%, \quad n_{e_2} = 0,2\%, \quad n_{e_3} = 0,7\% \quad (T = 177^\circ\text{C})$$

bzw. für die höchste Meßtemperatur:

$$n'_I = 39,5\%, \quad n'_{II} = 26,5\%, \quad n'_{III} = 29,6\%$$

$$n_{e_1} = 1,8\%, \quad n_{e_2} = 1,0\%, \quad n_{e_3} = 2,0\% \quad (T = 377^\circ\text{C}).$$

Wie aus den Werten ersichtlich ist, sind die gestaffelten

Konformationen nicht sehr unterschiedlich besetzt; deut-

lich unterscheiden sie sich dagegen von den nur gering

besetzten ekliptischen Stellungen. Die Temperaturabhängig-

keit der Besetzungszahlen ist für die gestaffelten Kon-

formationen nur gering, nicht aber für die ekliptischen.

4. Berechnung des cis/trans-2-Chlor-2-buten-Verhältnisses

Unter gewissen Voraussetzungen, die im nächsten Abschnitt noch näher erläutert werden, geben die eben berechneten Besetzungszahlen in den einzelnen Konformationen Aufschluß über das zu erwartende cis/trans-Verhältnis des entstehenden 2-Chlor-2-butens. Man würde folgende Produktverteilung erwarten:

Beim meso-2,3-Dichlorbutan führt die trans-Eliminierung, die generell nur aus einer gestaffelten Konformation heraus möglich ist und deswegen gegenüber der cis-Eliminierung stark bevorzugt ist, zum cis-2-Chlor-2-buten und zwar nur aus der gauche-Form heraus.

Die cis-Eliminierung kann demgegenüber nur aus der ekliptischen Stellung e_1 erfolgen und führt zum trans-2-Chlor-2-buten (s. Abb. 10a, S. 59). Beide Produkte sollten sich demnach wie ihre Besetzungszahlen, also wie 39:1,6 für $T_1=177^\circ\text{C}$, bzw. wie 45:4,9 für $T_2=377^\circ\text{C}$ verhalten.

Die DL-Verbindung kann nur aus Form III in trans und aus Konformation e_1 in cis eliminieren (s. Abb. 11a, S. 59). Hier führt aber die trans-Eliminierung zum trans-Produkt und die cis-Eliminierung zum cis-Produkt. Diese sollten mithin im Verhältnis 31:0,5 bzw. 29:1,8 zueinander stehen. Sei die Summe von cis und trans gleich 100%, so müßte man finden:

meso-Verbindung: cis-Produkt: 96%, trans-Produkt: 4% ($T=177^\circ\text{C}$)
bzw.: cis-Produkt: 90%, trans-Produkt: 10% ($T=377^\circ\text{C}$)
DL-Verbindung: cis-Produkt: 2%, trans-Produkt: 98% ($T=177^\circ\text{C}$)
bzw.: cis-Produkt: 6%, trans-Produkt: 94% ($T=377^\circ\text{C}$).

Tatsächlich wurde an Aluminiumoxid ein für tiefe Temperaturen diesen Werten nahe kommendes Verhältnis der betrachteten Produkte gefunden. Bei höheren Temperaturen kommen dann andere Einflüsse, wie Isomerisierung und Weiterreaktion hinzu, die in der Berechnung nicht berücksichtigt sind, aber das cis/trans-Verhältnis noch sehr ändern.

Im wesentlichen liegen der eben gemachten Annahme, daß sich die Produktverteilung wie die Besetzungszahlen in den Konformationen verhält, folgende Voraussetzungen zugrunde:

1. Die beiden eliminierten Gruppen liegen zusammen mit den beiden C-Atomen, von denen sie abgespalten werden,

in einer Ebene. Diese Annahme ist als bewiesen anzusehen (Lit.2), denn nur in diesem Fall ist die Ausbildung einer π -Bindung möglich.

2. Als Reaktionsmechanismus wurde eine simultane Eliminierung in einem einzigen Schritt angenommen, d.h. Proton und Chlorion werden nahezu gleichzeitig aus ihren Bindungen entfernt.*

3. Es wurde weiter vorausgesetzt, daß die erforderliche Aktivierungsenergie, gerechnet von der jeweiligen Konformation aus, für die Bildung des aktivierten Komplexes für ein und dasselbe Substratisomere gleich hoch ist.

4. Der Katalysator wirke nicht stereospezifisch zugunsten eines der beiden Eliminierungswege und beeinflusse beide gleichermaßen.

Von der Isomerisierung der Produkte kann abgesehen werden, wie die Messungen zeigten (Abb.16,17, S.51). Ebenso spielen die anderen noch auftretenden Produkte für die Fragestellung keine Rolle.

5. Berücksichtigung weiterer Faktoren

Es soll nun untersucht werden, ob durch Fallenlassen der genannten Voraussetzungen 3 und 4 eine cis/trans-2-Chlor-2-buten-Verteilung erreicht werden kann, wie sie an CaCl_2 und CaO gefunden wurde.

Es erscheint sehr fraglich, ob der Punkt 3 erfüllt ist. Nimmt man an, die Aktivierungsenergie sei für beide Eliminierungswege verschieden, und die trans-Eliminierung habe z.B. die größere von der jeweiligen Konformation aus

*Dieser Mechanismus, den wir mit "Einschritt-Mechanismus" bezeichnen wollen, ähnelt dem E2-Mechanismus in der flüssigen Phase.

gerechnete Aktivierungsenergie. Diese sei aber von einem mittleren Grundniveau aus gerechnet immer noch kleiner als die für die cis-Eliminierung. Unter dieser speziellen Annahme ändert sich das betrachtete cis/trans-Verhältnis wie folgt:

Für das meso-2,3-Dichlorbutan müßte der Anteil des cis-2-Chlor-2-butens zugunsten der trans-Verbindung abnehmen. Wenn bei tiefen Temperaturen das cis-Produkt überwiegt, wie es an Al_2O_3 sauer gefunden wurde, so ist es denkbar, daß die Abnahme des cis-Produktes und die Zunahme des trans-Produktes gerade so groß sind, daß sich eine cis/trans-Verteilung wie beim CaCl_2 ergibt. Diese Annahme, daß z.B. die trans-Eliminierung die höhere Aktivierungsenergie habe, müßte dann aber gleichermaßen auch für die DL-Form des Substrats gelten. Hier würde der Anteil des trans-2-Chlor-2-butens zugunsten der cis-Verbindung abnehmen. Nun müßte man aber zusätzlich verlangen, daß die Änderung des cis/trans-Verhältnisses in beiden Fällen zur gleichen Verteilung führt, was sehr unwahrscheinlich erscheint. Die gegenteilige Annahme, daß die cis-Eliminierung die höhere Aktivierungsenergie hat, führt nicht zu einer Annäherung in der Produktverteilung, wie man sich leicht überlegen kann.

Mithin scheint die unterschiedliche Aktivierungsenergie der beiden Eliminierungswege nicht der Grund für die an CaCl_2 und CaO gefundenen Ergebnisse zu sein.

Über die auf S.66 gemachte Voraussetzung 4 kann nicht viel gesagt werden. Ursprünglich wurde vermutet, daß der Katalysator beide zu eliminierenden Atomgruppen

gleichzeitig berühren muß, was sicherlich leichter möglich ist, wenn die beiden Atomgruppen zueinander in cis-Stellung stehen, als wenn sie in trans-Stellung stehen. Demnach hätte der Katalysator die cis-Eliminierung begünstigen müssen. Zumindest an Al_2O_3 ist das jedoch nicht der Fall, wie die gefundene Produktverteilung zeigt.

Ein weiterer Faktor muß noch erwähnt werden, der Einfluß auf das cis/trans-2-Chlor-2-buten-Verhältnis haben kann, nämlich die Tatsache, daß das Gleichgewicht zwischen beiden Produkten mehr auf der Seite des trans-2-Chlor-2-butens liegt. Die Gleichgewichtskonstante für die trans-Produktbildung ist größer als für die cis-Produktbildung. Dieser Unterschied dürfte jedoch keine große Rolle spielen, denn für cis- und trans-2-Buten beträgt er nur 1,05 kcal (Lit.48), und für die hier betrachteten Produkte ist er sicher noch geringer, wogegen der Energieunterschied zwischen den Konformationen erheblich höher liegt.

6. Deutung der Ergebnisse an CaCl_2 und CaO

An diesen beiden Katalysatoren konnte innerhalb der Meßgenauigkeit keine unterschiedliche Produktverteilung bezüglich des meso- und DL-Substrats gefunden werden. Als Grund hierfür könnte man sich denken, daß zwar primär eine unterschiedliche Verteilung entsteht, daß aber nach Abschluß der Reaktion noch mehrmalige Adsorption und Desorption am Katalysator stattfindet, die dann die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen cis- und trans-Produkt herbeiführt. Wie die Untersuchungen zeigten (Abb.16,17, S.51), ist das nicht der Fall. Im unteren

Temperaturbereich kann die Isomerisierung aus den Betrachtungen ausgeklammert werden. Daraus kann geschlossen werden, daß diese nicht der Grund für das Fehlen einer unterschiedlichen Produktverteilung an CaCl_2 und CaO ist. Es wurde weiter gezeigt, daß auch die gegenteiligen der auf S.66 gemachten Annahmen 3 und 4 keine Erklärung bieten. Wir glauben daraus den Schluß ziehen zu können, daß auch die Voraussetzung 2 nicht erfüllt sein kann, wonach die Eliminierung in einem Schritt erfolgt. Chlorion und Proton werden also offenbar zeitlich nacheinander aus ihren Bindungen entfernt, wobei sowohl für meso- wie auch für DL-2,3-Dichlorbutan eine gemeinsame Zwischenstufe auftritt, die dann in einem weiteren Schritt zu der gleichen Produktverteilung führt. Je nachdem, ob zuerst das Chlorion und dann das Proton abgespalten wird, oder aber die Reihenfolge umgekehrt ist, entsteht als Zwischenstufe ein Carboniumion oder ein Carbanion. Wie aus der organischen Chemie bekannt ist, ist das Carboniumion weitaus stabiler (genau: weniger instabil) als das Carbanion, sofern keine stark elektronenanziehenden Gruppen im Molekül auftreten, die eine Protonenabspaltung begünstigen.

Weiterhin weist die Tatsache, daß eine Variation des Katalysatorkations einen wesentlich größeren Einfluß auf den Ablauf der Reaktion ausübt als eine Änderung des Katalysatoranions, daraufhin, daß die Chlorabspaltung der erste Schritt ist (Lit.33).

Ebenso hat eine Substitution am α -C-Atom ausschlaggebende Bedeutung für den Reaktionsablauf, wogegen bei β -Substitution kaum eine Änderung festgestellt werden

konnte (Lit.49).

Wir stellen uns den Mechanismus der Eliminierung folgendermaßen vor: Zuerst wird das Substratmolekül am Katalysator adsorbiert. Erfolgt die Adsorption so, daß ein Chlor dem Katalysatorkation unmittelbar benachbart ist, was am wahrscheinlichsten erscheint, so kann sich die Chlor-Kohlenstoff-Bindung lösen, wobei das Chlor als negativ geladenes Ion am Katalysator verbleibt und sich am Substratmolekül ein Carboniumion ausbildet. Dabei wird aus der tetraederförmigen Anordnung der vier Liganden des Kohlenstoffatoms jetzt eine ebene Anordnung der verbleibenden drei unter einem Winkel von je 120° (trigonale sp^2 -Hybride). Senkrecht zu dieser Ebene steht das nicht hybridisierte (leere) $2p$ -Atomorbital. Um die C_2-C_3 -Achse sind nun Drehungen möglich, die zwar nicht völlig frei, doch zweifellos leichter erfolgen können, als wenn das Chlorion nicht abgespalten worden wäre. Wird das Chlor nun wieder angelagert, so kann es von zwei Seiten an die sp^2 -Ebene gelangen. Kommt es von der gleichen Seite, von der es abgespalten wurde, so entsteht wieder die Ausgangssubstanz; kommt es aber von der anderen Seite, so entsteht das andere Isomer des Substrats.

Wird das Chlor nicht wieder angelagert, so wird nach einer gewissen Zeit auch die Bindung zum Proton gelöst, und es erfolgt die Ausbildung einer π -Bindung. Vorwiegend entsteht dabei das stabilere trans-2-Chlor-2-buten. Mit steigender Temperatur verschiebt sich dann das Gleichgewicht zwischen beiden in Richtung zum cis-Produkt.

Ohne daß eine zwischenzeitliche Desorption dieser Reaktionsprodukte stattfindet, ist offenbar auch die Eliminierung des anderen Chloratoms stark begünstigt, die dann schließlich zum Butadien-(1,3) führt.

Eine weitere Stütze für die Annahme eines Carbonium-ion-Mechanismus ist der auffallend hohe Isomerisierungsgrad, der etwa wie der Umsatz zunimmt (Abb.18, S.51). An CaO wird sogar bei höherer Temperatur die Gleichgewichtsmischung erreicht. Schon deshalb kann man bei höheren Temperaturen keinen Unterschied zwischen meso- und DL-2,3-Dichlorbutan bezüglich ihrer Produktzusammensetzung erwarten.

Schließlich fällt noch auf, daß an CaO bei hohen Temperaturen im Gegensatz zu CaCl_2 nur noch die zweifach eliminierten Produkte auftreten. Der Grund ist wahrscheinlich der, daß sich beim CaCl_2 ein Gleichgewicht zwischen den Reaktionsprodukten und dem entstehenden HCl ausbildet, welches sich mit der Temperatur nur wenig verschiebt.

Beim CaO dagegen kann die Salzsäure gleich mit dem CaO weiterreagieren und CaCl_2 bilden. Die Reaktion verläuft deshalb vollständig zu den Endprodukten, die kein Chlor mehr enthalten.

Die gefundene bevorzugte Eliminierung nach SAYTZEFF, die hauptsächlich bei Eliminierungsreaktionen der Halogenide auftritt, läßt sich durch die relative Stabilität der gebildeten Olefine erklären. Stets ist das Olefin mit der größeren Anzahl von Alkylgruppen stabiler als das weniger stark alkylierte. Die Verbindung 2-Chlor-2-buten besitzt 6 C-H -Bindungen in Nachbarschaft zur Doppel-

bindung, verglichen mit nur zweien im 2-Chlor-1-buten. Deshalb können bei der erstgenannten Verbindung mehr Grenzstrukturen durch Elektronendelokalisierung zu ihrer Stabilisierung beitragen (Hyperkonjugation).

Die Eliminierung erfolgt aber zu geringem Teil auch so, daß 2-Chlor-1-buten entsteht (mit Ausnahme von CaO). Es ist auffallend, daß kein HOFMANN-Produkt gefunden wurde (3-Chlor-1-buten). Der Grund liegt ebenfalls in der gerade genannten Hyperkonjugation. Im 2-Chlor-1-buten ist eine Wechselwirkung der Pi-Elektronen der Doppelbindung mit dem Chloratom möglich, im 3-Chlor-1-buten dagegen nicht.

7. Deutung der Ergebnisse an Aluminiumoxid

Die Extrapolation der Kurven der gemessenen Produktverteilung auf den Umsatz Null ergibt hier grundsätzliche Unterschiede in der cis/trans-2-Chlor-2-buten-Verteilung zwischen meso- und DL-2,3-Dichlorbutan. Die Ursache für das gegensätzliche Verhalten gegenüber CaCl_2 und CaO glauben wir in der Natur des Kations suchen zu müssen. Das Aluminium ist ein relativ kleines Ion, das von den größeren Sauerstoffionen umgeben ist. Diese üben möglicherweise eine Wirkung auf den Eliminierungsmechanismus dahingehend aus, daß sie die Abspaltung des Protons beschleunigen, so daß der Mechanismus mehr zur Gleichzeitigkeit tendiert. Damit kämen die anfangs auf S.65 gemachten Überlegungen zur Geltung. Die gemessenen Werte entsprechen in etwa der aus den errechneten Besetzungszahlen gewonnenen Verteilung.

Die Stereospezifität nimmt mit steigender Temperatur stark ab.

V. Zusammenfassung

An Calciumchlorid, Calciumoxid und Aluminiumoxid wurde die Kontakteliminierung von HCl aus meso- und DL-2,3-Dichlorbutan im Temperaturbereich von 150-370°C untersucht. Die Messungen wurden mit der Pulstechnik durchgeführt und die Reaktionsprodukte mit einem Gaschromatographen analysiert.

Es zeigte sich, daß an CaCl_2 und CaO aus beiden Isomeren des Substrats die gleiche Produktverteilung entsteht. Bei tiefen Temperaturen überwiegt der Anteil an trans-2-Chlorbuten-(2). Außerdem treten auf: cis-2-Chlorbuten-(2), 2-Chlorbuten-(1), Butadien-(1,3), Butin-(1) und Butin-(2).

Die gefundenen Produkte sind alle Primärprodukte, was durch Variation der Verweilzeit am Katalysator bestätigt werden konnte.

Auf Grund der durchgeführten Berechnungen der Besetzungszahlen in den einzelnen Konformationen und Abschätzung der Produktverteilung erscheint dieses Ergebnis unverständlich, wenn man einen Ein-Stufen-Mechanismus annimmt. Es wird deshalb ein Zwei-Stufen-Mechanismus (analog dem E1-Mechanismus in der flüssigen Phase) mit intermediärer Bildung eines Carboniumions vorgeschlagen. Aus beiden Substrat-Isomeren entsteht offenbar das gleiche Carboniumion, so daß man gleiche Produktverteilung finden muß. Die Eliminierung an CaCl_2 und CaO ist also nicht stereospezifisch.

An Aluminiumoxid dagegen ergibt meso-2,3-Dichlorbutan

bei tiefen Temperaturen bevorzugt cis-2-Chlorbuten-(2), während aus der DL-Form des Substrats überwiegend trans-2-Chlorbuten-(2) entsteht.

, Der Mechanismus tendiert in Richtung einer synchronen Eliminierung von Chlorion und Proton. Die Kontakteliminierung verläuft in diesem Fall bevorzugt nach einem trans-Mechanismus, wie bei Eliminierungen in flüssiger Phase.

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Stereospezifität ab.

Literaturverzeichnis

- 1 L.Pauling Natur d.chem.Bindg.,Verl.Chem.1964
- 2 S.J.Cristol, N.L.Hause J.Am.Soc.74 (1952), 2193
- 3 D.J.Cram, G.S.Hammond, Der Reaktionsmechanismus in
W.Lowowski der organischen Chemie (1962)
- 4 D.H.R.Barton, R.J.Williams J.Chem.Soc. 1951, 2039
- 5 D.H.R.Barton, A.J.Head Phys.Chem.Soc. 453 (1952)
- 6 P.E.Weston, H.B.Hass J.Am.Chem.Soc.54 (1932) 3337
- 7 H.Hartmann, H.Heydtmann, Z.Phys.Chem.NF 28(1961)85
- 8 H.Heydtmann, G.Rinck Z.Phys.Chem.NF 30,3/4 (1961)
- 9 H.Heydtmann, G.Rinck Z.Phys.Chem.NF 36,1/2 (1963)
- 10 P.S.Skell, C.R.Hauser J.Am.Chem.Soc.67(1945),1661
- 11 J.Hine Phys.Organic Chemistry,1956,168
- 12 D.V.Banthorpe Elimination Reactions, 1963
- 13 J.F.Bunnett Angew.Chem.74,(1962),731
- 14 C.K.Ingold Structure and Mech. in org,
Chem.,Bell,London,1953,Ch.8
- 15 C.K.Ingold, W.Hanhart J.Chem.Soc.(1927) 997
- 16 E.D.Hughes, C.K.Ingold u.a.J.Chem.Soc.(1948)2093
- 17 E.D.Hughes J.Am.Chem.Soc.57(1935) 708
- 18 K.A.Cooper, E.D.Hughes, J.Chem.Soc.(1948)2038
C.K.Ingold, B.J.MacNulty
- 19 A.Michael J.prakt.Chem.52(1895) 308
- 20 P.F.Frankland J.Chem.Soc.(1912) 654
- 21 W.Hückel,W.Tappe,G.Legutke Liebigs Ann.Chem.543(1940) 191
- 22 S.J.Cristol, D.D.Fix J.Am.Soc.75(1953), 2647
- 23 S.J.Cristol, F.R.Stermitz J.Am.Chem.Soc.82(1960),4692
- 24 G.-M.Schwab, A.Karatzas J.physic.Colloid Chem.52(1948)1053
- 25 G.-M.Schwab, E.Agallidis J.Am.Chem.Soc.71,(1949) 1806

- 26 H.Noller, R.Letterer, Z.Phys.Chem.40 (1964) 334
P.Andréu
- 27 W.M.Hamilton, R.L.Burwell Actes du deuxième congrès international du catalyse, S.987
- 28 R.L.Burwell Act.d.deuz.congr.int.d.cat.
- 29 P.Andréu, E.Schmitz, Angew.Chem.76 (1964) 184
H.Noller
- 30 H.Pines, C.N.Pillai J.Am.Chem.Soc.83 (1961) 3270
- 31 P.Andréu, E.Bussmann, Z.f.Elektrochem.,Bericht d.
H.Noller, S.K.Sim Bunsenges. 66 (1962) 739
- 32 E.Cremer, R.Baldt Z.Naturf.4a,(1949) 337
- 33 H.Noller, K.Ostermeier Z.Elektrochem.,Ber.Bunsenges.60,921
- 34 H.Noller, H.Wolff Z.Phys.Chem.13 (1957) 255
- 35 H.Noller, H.Wolff Mitteilungsbl.d.Chem.Ges.i.d.
DDR, Sonderh.Kat. (1959) 232
- 36 A.J.P.Martin, A.T.James Biochem.J.50 (1952) 679
- 37 R.J.Kokes, H.Tobin jun., J.Am.Chem.Soc.77 (1955) 5860
P.H.Emmett
- 38 W.K.Hall, P.H.Emmett J.Am.Chem.Soc.79(1957) 2091
- 39 P.H.Emmett Adv.Catalysis Vol.9(1957) 645
- 40 DRD-Compadyn-Geräte d.Fa.Dreyer, Rosenkranz&Droop/Hannover
- 41 R.Kaiser Chromatographie i.d. Gasphase, I
- 42 Gow-Mac Instrument Company, 100 Kings Road, Madison, New Jersey
- 43 Beilstein Bd.1,S.119;E.Bd.I,38;E.Bd.II,82
- 44 H.Beyer Lehrb.d.org.Chem.,Hirzel V.,S.182
- 45 K.S.Pitzer Disc.Faraday Soc.10 (1951) 71
- 46 J.G.Aston Disc.Faraday Soc.10 (1951) 74
- 47 S.Mizushima u.a. J.Chem.Soc.Japan,65(1944) 131.
- 48 Landolt-Börnstein II.Bd., 4.Teil, S.29
- 49 E.D.Hughes, C.K.Ingold J.Chem.Soc.(1937) 1277

Lebenslauf

Am 8.11.1935 wurde ich, Harald Hantsche, als Sohn des Oberingenieurs Kurt Hantsche und seiner Ehefrau Charlotte in Berlin geboren.

Im Jahre 1938 zogen meine Eltern mit mir nach Brieselang, einem Vorort von Berlin. Dort besuchte ich von 1942 bis 1949 die Grundschule. Dann kam ich auf die Freiherr-vom-Stein-Oberschule in Berlin-Spandau. Als mein Vater nach München versetzt wurde, besuchte ich anschließend die dortige Gisela-Oberrealschule, wo ich 1955 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1955/56 begann ich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München mit dem Studium der Physik. Nach bestandener Diplomvorprüfung im Sommersemester 1958 begann ich im März 1960 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität unter Leitung von Prof. Dr. Dr.h.c. G.-M. Schwab mit meiner Diplomarbeit. Im August 1962 unterzog ich mich der Diplom-Hauptprüfung in Physik. Im Anschluß daran entstand die vorliegende Arbeit unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Noller.

Seit Juni 1961 bin ich mit der medizinisch-technischen Assistentin Christel Kretschmar verheiratet.

